

Das Kaliumsalz der Paroxybenzoësäure - Schwefelsäure wird wie die isomeren Verbindungen dargestellt, nach Beendigung der Einwirkung des pyroschwefelsauren Kaliums auf die alkalische Lösung der Paroxybenzoësäure wird die Masse mit so viel kochendem Alkohol, als hinreicht um das schwefelsaure Kali völlig abzuschneiden extrahirt, aus dem Filtrate krystallisirt beim Erkalten oder nach Zusatz von absolutem Alkohol die Paroxybenzoësäureverbindung in glänzenden Blättchen und Tafeln.

	Gefunden	Berechnet
S	11.1 pCt.	10.9 pCt.

Dieselbe kann ohne Zersetzung über 200⁰ erhitzt werden, erst bei 250⁰ tritt Zersetzung ein unter Bildung von schwefelsaurem Kalium und gelber in Wasser unlöslicher amorpher Substanzen, die anhydridartige Verbindungen der Paroxybenzoësäure zu sein scheinen.

Die in den Thierkörper eingeführte Paroxybenzoësäure¹⁾ erscheint im Harn zum Theil als Alkalisalz der Aetherschwefelsäure derselben.

Bei der Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf eine concentrirte alkalische Lösung von Gallussäure wird znnächst das

Kalisalz einer Monätherschwefelsäure gebildet. $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ O \dots SO_2 \dots OK \\ COOK. \end{array} \right.$

Dasselbe krystallisirt in feinen Nadeln, ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich. Die Schwefelbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	9.6 pCt.	9.9 pCt.

Die wässrige Lösung zeigt gegen Eisenchlorid dasselbe Verhalten, wie das pyrogallolmonätherschwefelsaure Kalium, mit dem Unterschiede, dass die in der neutralen Lösung durch Eisenchlorid bewirkte Färbung blaugrün erscheint, wie bei Protocatechusäurelösungen. Auch bei dieser Verbindung sind somit die beiden intakten Hydroxylgruppen wahrscheinlich in der 1.2 Stellung.

503. Fr. Kessel: Ueber gebromte Essigsäureäthyläther.¹⁾

II. und III. Mittheilung.
(Eingegangen am 30. October.)

II.

Dem durch die Einwirkung von Brom auf Aethylidenchlorüracetat ($CH_3 \dots CO \dots O \dots CHCl \dots CH_3$) entstehenden zweifach gebromtem Essigäther²⁾ hatte ich, als die wahrscheinlichste Constitution:

¹⁾ Die Ueberschrift der ersten Mittheilung: „Ueber gebromte und gechlorte Essigsäureäthyläther“ habe ich in die obige verändern zu müssen geglaubt da ich die Untersuchungen der gechlorten Derivate bis auf Weiteres verschieben musste.

²⁾ Diese Berichte X, 1994.

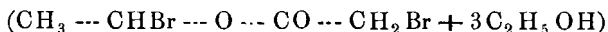


zugeschrieben, fussend auf die bei seiner Zersetzung mit Wasser entstehenden Produkte. Sein Verhalten gegen Alkohol jedoch hat ergeben, dass erstere Ansicht irrig war, und dass das zweite Bromatom sich in der Methylgruppe des Acetylrestes befindet, dem Körper sonach die Constitution:



zukommen muss.

Alkohol wirkt bei gewöhnlicher Temperatur kaum merklich auf den Körper ein. Behandelt man jedoch denselben mit überschüssigem Alkohol im Wasserbade



einige Zeit am Rückflusskühler, so findet vollständige Zersetzung statt.

Das Reactionsprodukt löst sich theilweise in Wasser, wobei der unlösliche Theil sich in Form einer öligen Flüssigkeit am Boden des Gefässes sammelt. Dieselbe besitzt den stark zu Thränen reizenden Geruch des Monobromessigsäureäthyläthers.

Wird dieses ölige Produkt, nach dem Trocknen, im Wasserbade langsam auf 100° erhitzt, so geht eine beträchtliche Menge einer zwischen $40\text{--}50^{\circ}$ siedenden Flüssigkeit über, die zum grössten Theile aus $\text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ Br}$ besteht.

Nachdem der Rückstand wiederholt im Vacuum fractionirt war, siedete die Hauptmenge desselben schliesslich unter gewöhnlichem Drucke bei $156\text{--}159^{\circ}$. Obgleich dieser Theil alle Eigenschaften des Monobromessigsäureäthyläthers besass, hielt es anfänglich doch schwer, ihn durch Analyse als solchen zu constatiren, da demselben trotz sorgfältigsten Fractionirens eine geringe Menge eines bromärmeren, bei 170° siedenden Körpers hartnäckig anhaftete. Von der Anwesenheit dieses letzteren Körpers konnte ich mich durch Verseifen des bei $156\text{--}159^{\circ}$ Siedenden überzeugen. Hierbei blieb er als ölige Schicht, auf der Natronlauge schwimmend, zurück. Zur näheren Prüfung war seine Menge zu gering.

Die mit dem genau zwischen $156\text{--}159^{\circ}$ siedenden, von verschiedenen Darstellungen herrührenden Körper ausgeführten Brombestimmungen ergaben:

	I	II	III	IV
Br	46.92 pCt.	47.04 pCt.	47.12 pCt.	47.31 pCt.

Produkte (IV) war vor dem Analysiren sorgfältigst wiederholt im Vacuum fractionirt worden und gab bei der Verbrennung:

C	29.21	H	4.25
---	-------	---	------

für $\text{C}_4 \text{ H}_7 \text{ Br O}_3$ berechnet sich

C	28.74	H	4.18	Br	47.90	O	19.16.
---	-------	---	------	----	-------	---	--------

Aus diesen Daten geht hervor, dass der Körper Monobromessigsäureäthyläther war und aus der beträchtlichen Menge desselben, dass er als wesentliches Produkt bei der Zersetzung des zweifach gebromten Essigäthers durch Alkohol entsteht.

Er zeigte auch ferner noch das dem Monobromessigsäureäthyläther eigenthümliche Verhalten gegen wässriges Ammoniak.¹⁾

Der im Wasser gelöst bleibende Theil des ursprünglichen Reactionsproduktes wurde aus ersterem mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade hinterblieb eine zwischen 100^o und 110^o siedende Flüssigkeit, die den penetranten Geruch des Crotonaldehyds besass. Sie reducirte stark ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels.

Zur Trennung des aldehydartigen Körpers von etwa gebildetem Acetat, löste ich die Flüssigkeit in Wasser und behandelte sie in gelinder Wärme mit AgOH. Nach beendigter Einwirkung wurde vom überschüssigen AgOH abfiltrirt und das Filtrat, welches nun statt des Aldehyds ein Silbersalz enthielt, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Aethers wurde so eine Flüssigkeit erhalten, die den Siedepunkt 104^o zeigte, in Wasser löslich, dagegen in Kalium- und Natronlauge unlöslich war. Bei der Oxydation mit Cr₂O₇K₂ und SO₄H₂ lieferte sie eine Säure, die durch die Eisenreaction, sowie durch den Silberehalt ihres Silbersalzes sich als Essigsäure zu erkennen gab: 0.1570 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0.1009 g Silber = 64.26 pCt. Ag. $C_2H_3AgO_2$ verlangt 64.67 pCt. Ag.

Obgleich die Menge des so erhaltenen Körpers zur weiteren Reinigung, behufs Analysirens, zu gering war, geht doch aus seinen Eigenschaften hervor, dass derselbe unzweifelhaft Acetal gewesen sein muss.

Das oben erwähnte, in der wässrigen Flüssigkeit enthaltene Silbersalz zerlegte ich mittelst Schwefelwasserstoff. Nach dem Abfiltriren vom Schwefelsilber wurde so eine stark sauer reagirende Flüssigkeit erhalten. Dieselbe wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstande liess sich mit kochendem Alkohol eine beträchtliche Menge eines beim Abkühlen in verfilzten Nadelchen krystallisirenden Salzes erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol wurde dasselbe gereinigt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure erwies es sich als wasserfrei.

0.3512 g desselben gaben 0.2464 g SO₄K₂ = 0.1105 g K
= 31.46 pCt. K

das crotonsaure Kali enthält 31.50 pCt. K.

¹⁾ Siehe spätere Mittheilungen über das Verhalten des Mono- und Dibromessigsäureäthyläthers gegen wässriges Ammoniak.

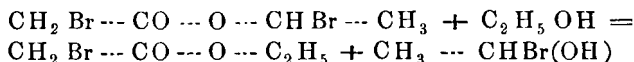
Der Aldehyd durch dessen Oxydation die betreffende Säure erhalten wurde, war sonach Crotonaldehyd.

Das gleichzeitige Auftreten des Crotonaldehyds und Acetals in dem Reactionsprodukt, sowie die im Verhältniss zum Crotonaldehyd kleine Menge von Acetal, spricht dafür, dass der ursprünglich bei der Zersetzung des zweifach gebromten Essigäthers mit Alkohol entstehende Aldehyd durch die wasserentziehende Bromwasserstoffsäure in Crotonaldehyd übergeht.

Abgesehen von der kleinen Menge des bei 170° siedenden Körpers, sowie ebenfalls unbeträchtlichen Mengen hochsiedender Produkte, die beim Fractioniren des in Wasser unlöslichen Theils des Reactionsproduktes im Kolben zurückbleiben, sind die Zersetzungsprodukte des zweifach gebromten Essigäthers mit Alkohol:

Monobromessigsäureäthyläther, Crotonaldehyd, Acetal, Bromäthyl und Bromwasserstoff.

Es unterliegt sonach keinem Zweifel, dass die Reaction in folgendem Sinne verläuft:

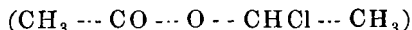


und

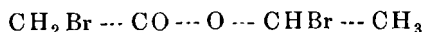


Das Acetal entsteht natürlich durch fernere Einwirkung von Alkohol auf Aldehyd, der Crotonaldehyd durch die wasserentziehenden Eigenschaften des Bromwasserstoffs und das Bromäthyl durch die Einwirkung von Bromwasserstoff auf noch unzersetzten Alkohol.

Da nun das eine der beiden Bromatome sich an der Stelle des ursprünglichen Chloratoms



befinden muss und das Entstehen von $\text{CH}_2 \text{ Br --- CO --- O --- C}_2 \text{H}_5$ das Vorhandensein einer CHBr --- CO --- Gruppe voraussetzt, so kann dem Dibromür die Constitution:



zu kommen. Ebenso ist die Bildung des Acetals nur durch das Vorhandensein der $\text{--- O --- CHBr --- CH}_3$ - Gruppe erklärlich.

Die in der früheren Zersetzung (I. Mittheilung) mit Wasser und Behandlung der wässrigen Lösung mit AgOH , als Silbersalz nachgewiesene Essigsäure kann demnach nur durch Oxydation von noch unverändertem Aldehyd entstanden sein. Der grösste Theil desselben geht auch hier, wie bei der Einwirkung des Alkohols, in Crotonaldehyd über.

Ich habe ferner noch Versuche angestellt, vorstehende Constitution durch Einwirkung von PCl_5 und PBr_5 auf den zweifachgebromten Aether zu controlliren. Dieselben führten zu keinem befriedigenden Resultate, da vollständige Zersetzung erst bei den Dissociationstemperaturen des PBr_5 und PCl_5 unter gleichzeitiger Bildung höher halogenisirter, hochsiedender Produkte eintritt.

III.

Durch weitere Einwirkung von Brom auf den zweifach gebromten Essigäther ist es mir gelungen, noch vier neue gebromte Aether darzustellen und zwar einen Tri-, Tetra-, Penta- und Hexabromessigäther. Von diesen verdient die Pentaverbindung eine besondere Beachtung, da mit dem Eintritt des fünften Bromatoms der Körper wesentlich andere Eigenschaften erhält.

Der drei- und vierfach gebromte Aether lässt sich leicht durch Einwirkung der berechneten Brommengen auf den zweifach gebromten Aether, im Oelbade, erhalten.

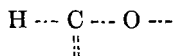
Man muss jedoch, um den letzteren zu erhalten, die Temperatur des Oelbades allmählig auf 160^0 steigern, während für den ersteren eine Temperatur von 120^0 genügt.

Das Einwirkungsprodukt wurde in beiden Fällen durch Erwärmen im Wasserbade, unter beständigem Durchleiten eines Kohlensäurestromes, von absorbirter Bromwasserstoffsäure befreit. Ich habe mich begnügt, mittelst Brombestimmung darzutun, dass in beiden Fällen die erwarteten Körper entstanden waren.

Der erstere ergab	73.92 pCt. Br		
der zweite -	79.73	-	-
für $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_2$ berechnen sich	73.84	-	-
- $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_2$ - - - -	79.20	-	-

Beide Körper verhalten sich ähnlich dem Dibromür. Sie sind, wie dieses, ölige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeiten, die bei niederer Temperatur wohl zähflüssig, aber nicht fest werden. Sie sind nicht ohne Zersetzung destillirbar. Beide zersetzen sich mit Wasser und Alkohol in der Kälte nur langsam, schneller beim Erwärmen. Die durch Wasser erhaltenen Zersetzungsprodukte sind in ersterem löslich; die wässrige Flüssigkeit reducirt dann stark ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels. Die Zersetzungsprodukte durch Alkohol sind nur zum Theil in Wasser löslich; auch hier reducirt der in Wasser lösliche Theil stark ammoniakalische Silberlösung. Der in Wasser unlösliche Theil scheint aus Aethern gebromter Essigsäuren zu bestehen. Sie wurden nicht näher untersucht. Der Umstand, dass bei der Zersetzung durch Wasser sowohl, als durch Al-

kohol, aldehydartige Körper gebildet werden, beweist, dass in beiden Körpern noch der Aldehydrest:



enthalten sein muss.

Behandelt man das Tetrabromür in offenen Gefässen noch weiter mit Brom, so lässt sich selbst bei Erhöhung der Temperatur auf 180° von letzterem nichts mehr in die Verbindung einführen. Dagegen gelingt die Einführung eines fünften Bromatoms leicht, wenn man das Tetrabromür mit der berechneten Brommenge in zugeschmolzenen Röhren allmählig auf 170° erhitzt. Zur Vermeidung des Springens wurden die Röhren von Zeit zu Zeit aufgeschmolzen und der gebildete Bromwasserstoff entweichen gelassen. Nachdem das Brom vollständig verschwunden, ist der Röhreninhalt aus dem dünnflüssigen in den dickflüssigen Zustand übergegangen. Nach Entfernung absorbirten Bromwasserstoffs wurde zur fractionirten Destillation geschritten. Schon beim zweiten Fractioniren siedete die Hauptmenge fast gänzlich unzersetzt bei 170—180° und durch weiteres Fractioniren liess sich hieraus bei Weitem die grösste Menge als eine dünnflüssige, bei 175—177° siedende, an der Luft kaum rauchende Flüssigkeit isoliren.

Brombestimmungen und Elementaranalysen ergaben, dass diesem Körper die Zusammensetzung eines fünffach gebromten Essigäthers zukam.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	C ₄ H ₃ Br ₅ O ₂
C	10.3	10.02	10.05	9.94
H	0.91	0.73	0.75	0.62
Br	82.90	82.91	82.87	82.81
O	—	—	—	6.62.

Der Körper besitzt von denen der früheren ganz abweichende Eigenschaften, wodurch man unmittelbar auf den Gedanken gebracht wird, dass das 5 Bromatom ein eine besondere Rolle spielendes Wasserstoffatom ersetzt haben muss. Als solches lässt sich nur das der Aldehydgruppe angehörige betrachten. Diese Ansicht findet qualitativ ihre Bestätigung in dem Umstande, dass nach dem Zersetzen des Körpers mit Wasser, das letztere nicht die mindeste Aldehydreaction zeigt. Der fünffach gebromte Aether wird durch Wasser schnell, schon beim Umschütteln, unter Wärmeentwicklung zersetzt. Die Zersetzungsprodukte bleiben sämmtlich im Wasser gelöst.

Alkohol, tropfenweise zu dem Pentabromür gefügt, zersetzt dasselbe unter Aufschäumen, starker Wärmeentwicklung und Verbreitung des zu Thränen reizenden Geruchs der Aether gebromter Essigsäuren. Zur Aufklärung seiner Constitution schlug ich den beim zweifach gebromten Essigäther befolgten Weg ein.

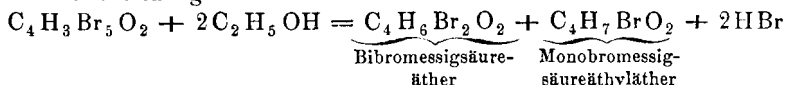
Zu am Rückflusskühler befindlichem Pentabromür wurde durch einen Scheidetrichter langsam Alkohol, im Verhältniss von 3 Mol. auf 1 Mol. Pentabromür, gefügt. Gegen Ende der Einwirkung wurde das Gemenge schwach erwärmt. Nach vollendeter Reaction hatte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden; eine obere, dünnflüssige und eine ölförmige, untere Schicht. Letztere ist in Wasser unlöslich. Beim Vermengen der oberen Schicht mit Wasser schied sich noch etwas des ölförmigen Körpers aus; das Wasser selbst sowie auch die wässrige Flüssigkeit, die man durch Schütteln des ölförmigen Körpers mit Wasser erhält, enthält Spuren gebromter Essigsäuren, überschüssigen Alkohol und Bromwasserstoff, jedoch keine Spur eines aldehydartigen Körpers.

Die Spuren gebromter Essigsäuren verdanken, wie dieses aus dem Ferneren ersichtlich, ihre Entstehung der Einwirkung von Bromwasserstoff auf den ölförmigen Körper. Letzterer wurde nach dem Trocknen mit CaCl_2 zunächst einige Zeit im Wasserbade behandelt, wobei eine ansehnliche Menge einer zwischen $40\text{--}50^\circ$ siedenden Flüssigkeit überging, die an ihren Eigenschaften leicht als Bromäthyl zu erkennen war. Der Rückstand, fractionirt destillirt, liess sich sehr bald in einen bei $155\text{--}160^\circ$ siedenden und einen bei $190\text{--}197^\circ$ siedenden Theil zerlegen. Die Zwischenfractionen waren nur unbedeutend. Die erste Fraction hat nahezu den Siedepunkt des Monobromessigsäureäthyläthers, letztere den des Dibromessigsäureäthyläthers. Bei einer der ausgeführten Zersetzungen des Pentabromürs habe ich die Mengen beider Fractionen bestimmt.

50.0 g Pentabromür gaben:

16.00 g der ersten Fraction,
23.24 g der zweiten Fraction;

für die Gleichung:



berechnen sich auf 50 gr des angewandten Pentabromürs:

17.28 g Monobromessigsäureäthyläther,
25.46 g Dibromessigsäureäthyläther.

Die Zahlen weichen, soweit dies überhaupt sich durch eine derartige Trennung ermöglichen lässt, nicht weit von den berechneten ab. Die Zahlen sprechen somit für die Entstehung der beiden Aether. Es war nunmehr meine Aufgabe, aus den beiden Fractionen die Körper im Zustande der Reinheit abzuscheiden. Dieses ist mir jedoch nur für den Dibromessigsäureäthyläther vollkommen gelungen. Aus der bei $190\text{--}197^\circ$ siedenden Fraction liess sich nach einigen Destillationen schon reiner Bibromessigsäureäthyläther vom Siedepunkte 194° gewinnen und zwar in bedeutender Menge. Bei der Analyse ergab er folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_6Br_2O_2$	
C	19.77	19.68	19.70	19.51
H	2.84	2.72	2.65	2.43
Br	65.09	65.07	65.05	65.04
O	—	—	—	13.00

Die Angabe Gal's ¹⁾, wonach der Bibromessigsäureäthyläther bei 194° unzersetzt siedet, kann ich bestätigen.

Nach Perkin und Duppa ¹⁾ soll sich der Aether bei der Destillation theilweise zersetzen. Diese Beobachtung habe ich nicht machen können; ebensowenig konnte ich constatiren, dass, wie Perkin und Duppa angeben, Chlorcalcium bei längerem Verweilen in dem Aether aufschwillt und sich zuletzt damit verbindet. Beide Chemiker geben jedoch selbst an, dass sie den Aether nicht vollkommen wasserfrei bekommen konnten, und glaube ich, dass dieser Umstand Veranlassung zu der beobachteten Erscheinung gegeben hat.

Beim Schütteln mit wässrigem Ammoniak lieferte der Aether sofort reines, bei 154° schmelzendes Bibromacetamid ³⁾.

Weniger leicht gelingt die Reindarstellung des Monobromessigsäureäthyläthers aus der ersten Fraction. Es ist selbst beim anhaltendsten Fractioniren, im Vacuum sowohl wie unter gewöhnlichem Druck, nicht möglich, den Aether vollständig von der Dibromverbindung zu befreien, wie dieses zahlreiche Brombestimmungen in dem genau bei 159° siedenden Körper zeigen. Ich führe hiervon nur einige an:

I.	II.	III.	IV.
48.95;	49.02;	49.15;	48.88.

Der Körper besass so vollständig die Eigenschaften des Monobromessigsäureäthyläthers (Siedepunkt, zu Thränen reizender Geruch, Verhalten gegen wässriges Ammoniak), dass an der Identität des selben nicht zu zweifeln ist.

Dass der Körper nur Monobromessigsäureäthyläther sein kann, geht ferner auch aus folgendem Umstande hervor.

Zersetzt man das Pentabromür mit Wasser (die Zersetzung erfolgt augenblicklich, unter Wärmeentwicklung, schon beim Umschütteln) und schüttelt die wässrige Lösung mit Aether aus, so hinterlässt dieser beim Verdunsten ein Gemenge gebromter Essigsäuren. Dasselbe wurde, nachdem es zur Entfernung des Bromwasserstoffs wiederholt im Wasser gelöst und der Lösung durch Aether entzogen worden war, mit Alkohol durch Erhitzen im Wasserbade in die entsprechenden

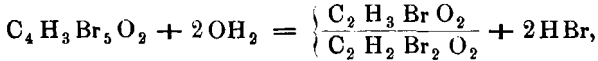
¹⁾ Bull. de la soc. chim. de Paris 1863 p. 368.

²⁾ Chemical quarterly Soc. Journ. XII. 1.

³⁾ Siehe die spätere Abhandlung über das Verhalten von Mono- und Dibromessigsäureäthyläther gegen wässriges Ammoniak.

Aethyläther verwandelt. Das mittelst Waschen mit Wasser von überschüssigem Alkohol befreite und über Schwefelsäure getrocknete Aethergemenge zeigte einen Bromgehalt von 57.02 pCt. Br.

Wenn die Zersetzung des Pentabromürs durch Wasser in der Weise erfolgte, dass Mono- und Dibromessigsäure entstand:



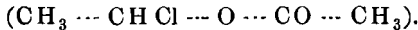
so musste das Aethergemenge einen Bromgehalt von 58.11 pCt. Br zeigen, was mit der oben gefundenen Zahl genügend übereinstimmt.

Auch aus theoretischen Gründen über die Constitution dieses Pentabromürs lässt sich schliessen, dass der erwähnte Körper nur Monobromessigsäureäthyläther gewesen sein kann. Die Entstehung des Dibromessigsäureäthyläthers bei der Zersetzung mit Alkohol setzt in dem Pentabromür die Existenz des Restes.

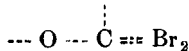


voraus.

Ein ferneres Bromatom befindet sich an der Stelle des ursprünglichen Chloratoms



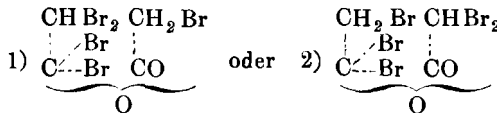
Da der Körper weder bei der Zersetzung mit Alkohol, noch mit Wasser, aldehydartige Körper liefert, so muss das Aldehydwasserstoffatom durch Brom ersetzt sein, so dass das Pentabromür den Rest:



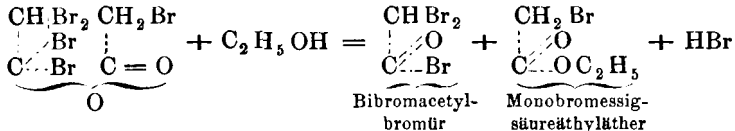
enthalten muss.

Es bleibt nunmehr nur noch ein Bromatom übrig, welches sich folglich in dem zweiten Methylreste befinden muss.

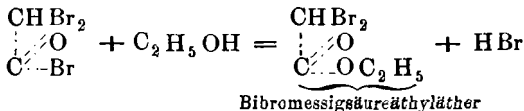
Dem Pentabromür können nur noch die beiden Formeln:



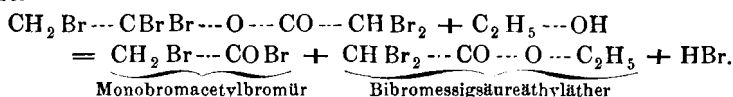
zukommen. Beide natürlich können mit Alkohol gleiche Moleküle Mono- und Dibromessigsäureäthyläther liefern:



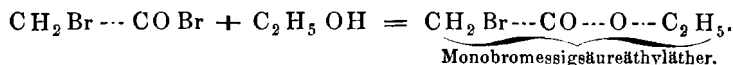
und



oder

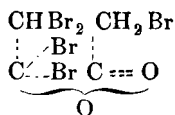


und



Welcher der beiden Ausdrücke der richtige ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

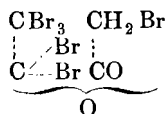
Aus dem Umstande jedoch, dass bei dem Erhitzen des Pentabromürs mit einer zur Ersetzung aller Wasserstoffatome hinreichenden Brommenge im geschlossenen Rohre auf sehr hohe Temperaturen, nur noch ein Wasserstoffatom ersetzt wird, folgt, dass die Formel:



die meiste Wahrscheinlichkeit besitzt.

Das auf diese Weise erhaltene Hexabromür ist in seinen Eigenschaften dem Pentabromür sehr ähnlich. Es siedet fast ohne Zersetzung bei 195—198° und hat einen Bromgehalt von 85.87 pCt. Br.

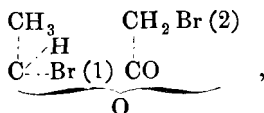
Für



berechnen sich 85.40 pCt. Br.

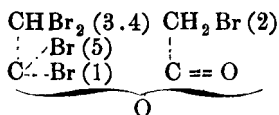
Seine Zersetzungsprodukte durch Wasser und Alkohol (die Zersetzung erfolgt ebenso energisch, als beim Pentabromür) habe ich noch nicht näher untersucht.

Das Gegebene dürfte genügen, um schon jetzt einen Blick in die Reihenfolge, in der die Wasserstoffatome des Aethylidenchlorüracetats beim Bromüren ersetzt werden, zu werfen. Bezeichnet man im Dibromür die beiden Bromatome mit Ziffern, so erhält man den Ausdruck:

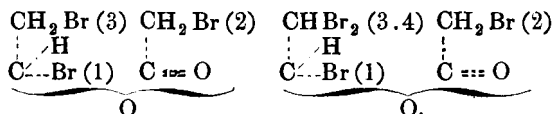


da das Aldehydwasserstoffatom erst beim Uebergang des Tetrabromürs in das Pentabromür stattfindet, so ist es mit (5) zu bezeichnen.

Man würde dann, unter Annahme obiger Formel, für das Pentabromür erhalten:



Dem Tri- und Tetrabromür kämen dann folgende Schemas zu:



Es ist selbstverständlich, dass zur Aufstellung dieses Schemas das Pentabromür hinsichtlich seiner wahren Formel experimentell geprüft werden muss.

Steiner ¹⁾ hat durch Behandlung seines durch Einwirkung von Brom auf Essigäther erhaltenen Pentabromessigäthers mit Ammoniak Dibromacetamid erhalten. Dieser Aether enthält sonach mindestens einmal die Gruppe CHBr_2 ---. Ueber die Stellung der übrigen Bromatome ist Nichts bekannt.

Jedenfalls aber ist dieses Pentabromür, wie sich dies aus seinen Eigenschaften ergibt, mit dem von mir dargestellten nicht identisch.

Leiden, Universitätslaboratorium.

504. H. Köhler: Ueber die Einwirkung von trockenem Ammoniumsulfat auf trockenes Bariumäthylsulfat, bei Gegenwart von Bariumoxyd.

(Eingegangen am 31. October.)

Es ist bekannt, dass sich das Ammoniumsulfat schon bei einer Temperatur über 140° zersetzt in Ammoniak, Ammoniumsulfid und freien Stickstoff. ²⁾ Es ist ferner von Berthelot ³⁾ gezeigt worden, dass sich bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bariumäthylsulfat Aethylamin zu bilden scheint, und ganz die gleiche Reaction hat Erlenmeyer ⁴⁾ für das Kaliumäthylsulfat definitiv constatirt. Es liess sich nun vermuthen, dass bei der leichten Zersetzbarkeit des

¹⁾ Diese Berichte VII, 506.

²⁾ Graham-Otto, Lehrb. 4. Aufl., 2. Abth., pag. 430.

³⁾ Compt. rend. XXXVI, 1098 und XXXVII, 1, Jahresber. 1853, pag. 467.

⁴⁾ Jahresber. für reine Chemie 1874, 238, Sitzungsber. der k. Akademie zu München. Math.-naturw. Kl., 1874, 29.