

41. G. Gustavson: Ueber in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid verlaufende Reactionen.

(Eingegangen am 27. Januar 1880.)

Im letzten Heft des vorigen Jahrganges dieser Berichte nehmen Aug. Kekulé und Hugo Schrötter in der Mittheilung „über die Umwandlung von Propylbromid in Isopropylbromid“ (auf Seite 2280) an, dass das Aluminiumbromid vielleicht mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine additionelle Verbindung eingehen kann, und bemerken ausserdem, dass sie mit Versuchen beschäftigt seien, die zur Aufklärung dieser Frage dienen könnten.

Diese Frage ist von mir bereits entschieden. Aus der unten folgenden Uebersetzung des Vortrags, den ich am 21. December 1879 auf dem sechsten Congress der russischen Naturforscher und Aerzte in St. Petersburg gehalten habe, werden die HH. Kekulé und Schrötter ersehen, dass das Aluminiumbromid im Stande ist, mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die aus den Bromiden der Grenzalkohole entstehen, eine Verbindung einzugehen, und dass von mir eine Erklärung der Reactionen, die in Gegenwart von Aluminiumchlorid und -bromid vor sich gehen, bereits gegeben ist.

Auszug aus dem Protokoll der Sitzung der chemischen Section vom 21. October 1879.

G. Gustavson macht eine Mittheilung über die Theorie der Reactionen, die in Gegenwart von Aluminiumchlorid und -bromid verlaufen. Zunächst bespricht er einige neu entdeckte Reactionen der eben erwähnten Körper:

1. Mehrere Ester gehen mit Aluminiumchlorid und -bromid Verbindungen ein, und zwar ist eingehender die Verbindung des Benzoësäureäthyläthers untersucht worden, die sich unter beträchtlicher Wärmeentbindung bildet und der die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot COOC_2H_5 AlCl_3$ beizulegen ist. Diese Verbindung stellt einen krystallinischen Körper dar, der durch Wasser unter Ausscheidung von Benzoësäureäthyläther zersetzt wird. Er löst sich mit Leichtigkeit im Benzol. Auf das diesen Körper in Lösung enthaltende Benzol wirkt Brom nicht energisch, woraus folgt, dass das Benzol diesem Körper nicht einmal Spuren von Aluminiumchlorid entzieht.

2. Auf die Bromide der Grenzkohlenwasserstoffe wirkt Aluminiumbromid unter Entwicklung von Bromwasserstoff und in einigen Fällen unter Bildung eines gasförmigen Grenzkohlenwasserstoffes ein; es entstehen Verbindungen der Formel $Al_2Br_6C_nH_m$, in der C_nH_m einen ungesättigten Kohlenwasserstoff darstellt. Näher wurde die Einwirkung von Aluminiumbromid auf Aethylbromid untersucht. Die

Reaction beginnt beim Erhitzen des Gemenges auf $70-75^{\circ}$, es entwickelt sich Bromwasserstoff und es entsteht eine Verbindung von der wahrscheinlichen Formel $\text{Al}_2\text{Br}_6\text{C}_8\text{H}_{16}$.

3. Die oben angeführten Reactionen finden statt, da das Aluminiumbromid die Fähigkeit besitzt, sich mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu verbinden, und sind Verbindungen desselben mit Amylen, Terpentinöl und anderen Körpern dargestellt worden.

4. Es sind aber für die Grenzverbindungen auch Reactionen bekannt, die dem Bromiren des Benzols bei Anwesenheit von kleinen Mengen Aluminiumbromid analog sind, folglich einen so zu sagen katalytischen Charakter haben. Als solche lassen sich anführen die Reactionen des Broms und kleiner Mengen von Aluminiumbromid a) auf Isobutylbromid, b) auf Aethylidechlorid, c) auf Grenzkohlenwasserstoffe des Petroleums. Es bilden sich in allen diesen Fällen Bromsubstitutionsprodukte der ursprünglichen Verbindungen.

Diese Vorgänge erklären sich zum Theil durch die Reactionen, die in 2. und 3. angeführt sind und ausserdem durch die Fähigkeit des Broms, das Aluminiumbromid aus seinen Verbindungen mit ungesättigten Körpern zu verdrängen, so dass es wiederum mit neuen Mengen der ursprünglichen Verbindungen in Reaction treten kann. Aus dem Aethylidenchlorid sind dabei die Verbindungen $\text{C}_2\text{H}_3\text{BrCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2\text{Cl}$ und $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_3\text{Cl}$ erhalten worden.

Im Ganzen kann man also zwei Typen der in Gegenwart von Aluminiumchlorid und -bromid verlaufenden Vorgänge unterscheiden. In einigen Fällen entspricht die Menge der entstehenden Produkte der Menge des in Reaction getretenen Aluminiumhalogens, in den anderen, die einen so zu sagen katalytischen Charakter haben, ist eine kleine Menge der Aluminiumverbindung genügend, um unbegrenzte Mengen der ursprünglichen Verbindung in ein neues Produkt umzuwandeln. Die Erklärung aller dieser Reactionen beruht jedoch auf der Fähigkeit des Aluminiumchlorids und -bromids sich mit vielen Körpern, z. B. mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu verbinden. Die Ursache, weshalb in einigen Fällen die Reaction den katalytischen Charakter annimmt, ist in der relativen Beständigkeit der entstehenden intermediären Verbindungen zu suchen. Wenn der im Ueberschuss gewonnene, ursprüngliche Körper fähig ist den bei der Reaction gebildeten Verbindungen das Aluminiumchlorid oder -bromid zu entziehen, so wird die Reaction fort dauern, während im entgegengesetzten Falle sie beendigt sein wird, sobald die ganze Menge des angewendeten Aluminiumhalogens in die Reaction eingetreten ist.

Ich lasse hier ferner noch einen Auszug aus dem Protokoll der Sitzung vom 22. December 1879 folgen:

G. Gustavson giebt eine vorläufige Notiz über die Einwirkung der Alkoholbromide und des Perbromäthans auf Aluminiumbromid und

Grenzkohlenwasserstoffe des niedriger siedenden Antheiles des Petroleum. Es bilden sich unter Bromwasserstoffentwicklung hierbei zwei Schichten und befindet sich in der unteren das Aluminiumbromid in Verbindung mit den neu entstandenen Kohlenwasserstoffen. Bemerkenswerth ist die Einwirkung von Kohlenstoffhexabromid, C_2Br_6 , auf die Kohlenwasserstoffe des Petroleum, indem alles Brom des Perbromäthans dabei in Form von Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden wird. Acetylbromid tritt unter denselben Umständen ebenfalls in Reaction mit den Grenzkohlenwasserstoffen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Endlich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass ich mir das Recht der Untersuchung der sich in Gegenwart von Aluminiumbromid vollziehenden Reactionen mehrfach vorbehalten habe. Die jetzige Mittheilung mag als Beweis dienen, dass ich diese Studien nicht aufgegeben habe und sie soll mir von Neuem das Recht der Untersuchung dieser Vorgänge sichern.

42. S. Tanatar: Reindarstellung der Bioxyfumarsäure.

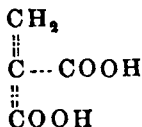
(Eingegangen am 29. Januar 1880.)

Das Nickelsalz bietet das beste Mittel zur Reindarstellung der Bioxyfumarsäure und zur Trennung derselben von Oxalsäure und Fumarsäure. Wenn man die freie (noch nicht reine) Bioxyfumarsäure mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenen Nickeloxydul längere Zeit digerirt und kochend heiss filtrirt, so setzen sich beim Erkalten schöne, grüne, gut ausgebildete Krystalle des bioxyfumarsauren Nickels ab, während das oxalsaure Salz im Wasser ganz unlöslich, das fumar-saure sehr leicht löslich ist. Die Krystalle kann man durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser noch weiter reinigen. Die Analyse dieses Salzes gab vorzüglich stimmende Resultate.

Odessa, Universitätslaboratorium, 13./25. Januar 1880.

43. S. Tanatar: Maleinsäure und Aepfelsäure aus α -Bibrompropionsäure.

Wenn die Maleinsäure die durch die Formel



ausgedrückte Constitution besitzt, so wäre es möglich, ihre Synthese aus α -Bromacrylsäure, $CH_2.CBr.COOH$, durch Substitution einer