

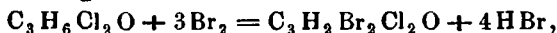
302. Ad. Claus u. R. Lindhorst: Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin und der sogenannte Propylphycit.

[Mittheilung aus dem Freiburger Laboratorium von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 16. Juni.)

Wie aus der neuen Ausgabe von Kolbe's Lehrbuch der organischen Chemie (2. Auflage von E. v. Meyer, 1880, I. Band, S. 362) zu ersehen, ist der sogenannte Propylphycit — als vierwerthiger Alkohol vom Kern C_3 — noch immer nicht aus der chemischen Literatur verbannt; demgegenüber scheint es mir geboten, kurz über eine, diesen Gegenstand betreffende Untersuchung zu referiren, die schon vor vier Jahren von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Lindhorst ausgeführt worden ist, die aber, da bis jetzt nur in dessen Dissertation (Freiburg, 1877) veröffentlicht, kaum bekannt geworden zu sein scheint. Selbstverständlich werde ich dabei eine jede Berührung der alten Streitliteratur unterlassen und nur das Eine glaube ich in dieser Beziehung nicht unerwähnt lassen zu dürfen, nämlich, dass ich auch von meinen eigenen, früher gegen Carius geltend gemachten Ansichten Einzelnes zu modificiren habe.

Zunächst haben wir durch mehrere Versuchsreihen festgestellt, dass, wenn man Dichlorhydrin mit nicht mehr als 3 Molekülen Brom und etwas Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 110° — 120° C. nur so lange, bis eben die Bromfärbung zu verschwinden beginnt, erhitzt, die Umsetzung der Hauptsache nach stets im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:



und also wesentlich nur Dibromdichloraceton gebildet wird. Wendet man weniger als 3 Moleküle Brom auf 1 Molekül Dichlorhydrin an, so bleibt eine entsprechende Menge des letzteren unverändert, und bei Anwendung von gleichen Molekülen wird in der That der grösste Theil des Dichlorhydrins (durch Ausziehen mit Wasser) unverändert wiedererhalten. Wir haben das letztere durch Behandeln mit neuen Mengen Brom ebenfalls in Dibromdichloraceton übergeführt; demnach ist die beste Methode zur Darstellung dieses Acetonderivates nicht, wie vor einiger Zeit von Grimaux und Adam (vergl. diese Berichte XII, 2148) angegeben ist, die, gleiche Moleküle Brom und Dichlorhydrin zu erhitzen, sondern man erhält fast theoretische Ausbeuten, wenn drei Moleküle Brom mit einem Molekül Dichlorhydrin und dem halben Volum Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 110° C. vorsichtig nur bis zum annähernden Verschwinden der Bromfarbe erhitzt werden. Das Hydrat des Dibromdichloracetons wird nach wiederholtem Waschen des abgeschiedenen Oeles mit Wasser beim Abkühlen leicht in farblosen,

grossen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten. Diese verlieren beim längern Stehen über Schwefelsäure ihr Wasser vollständig, und die wasserfreie Substanz krystallisirt, wenn sie vollkommen frei von Dichlorhydrin ist, aber auch nur dann, in zu garbenförmigen Büscheln vereinigten Blättchen, die schon beim Berühren des Gefässes mit der warmen Hand schmelzen. Im luftverdünnten Raum lässt sich die Verbindung, wie auch Grimaux und Adam angeben, unzersetzt destilliren.

Setzt man, nachdem der Röhreninhalt fast farblos geworden ist, also nach Beendigung der eigentlichen Reaction, das Erhitzen noch längere Zeit fort, so kommt eine zweite Umsetzung zur Geltung, indem sich Chlor aus dem Dibromdichloraceton gegen Brom der gebildeten Bromwasserstoffsäure austauscht, und es entsteht zunächst:

Tribrommonochloraceton, $C_3H_2Br_3ClO$, das in prismatischen, meist nadelförmigen Krystallen anschiesst, die sich von den Formen des ersten Produktes leicht unterscheiden lassen und durch Aussuchen und Umkrystallisiren gereinigt werden. Die neue Verbindung krystallisirt auffallender Weise ohne Krystallwasser. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	1.	2.	
C	9.70 pCt.	9.97 pCt.	10.92 pCt.
H	0.98 -	1.05 -	0.60 -
Br	71.18 -	72.98 - *)	72.83 -
Cl	10.88 -	10.79 - *)	10.77 -

Es ist nicht leicht, das Tribromid ganz rein und frei von Dibromdichloraceton zu erhalten, und daher erklären sich auch wohl die bei den Analysen erhaltenen Differenzen, und ebenso wird der Schmelzpunkt nicht leicht constant erhalten; während er bei den direkt erhaltenen Produkten bei $43^\circ C.$ lag, stieg er beim Reinigen allmählig bis auf $48^\circ C.$; die beiden mit *) bezeichneten, gut stimmenden Halogenbestimmungen wurden mit einer Substanz gemacht, die bei $50^\circ C.$ schmolz, und dies scheint uns der richtige Schmelzpunkt zu sein. Nach der krystallographischen Untersuchung, die Hr. Friedländer schon vor 3 Jahren anzustellen die Güte hatte, lassen die nadelförmig ausgebildeten Krystalle nur eine Messung der Prismenzone zu: $(110) (1\bar{1}0) = 70^\circ 56'$. Auslöschungen parallel den Prismenkanten, daher wohl rhombisch mit den Axenverhältnissen $a : b : c = 0.7124 : 1 : 2$.

Wahrscheinlich wird es bei fortgesetztem Erhitzen schliesslich gelingen, auch das letzte Chloratom des Ketons durch Brom zu ersetzen. Allein bisher ist es uns nicht gelungen, reines Tribromaceton auf diesem Weg zu erlangen; bei dem immer geringer werdenden Ueberschuss an Bromwasserstoff scheint eben doch ein

sehr langes Erhitzen und auch eine höhere Temperatur als 120° C. dazu erforderlich; und beim Erhitzen auf $170 - 180^{\circ}$ C. sind unschliesslich alle Röhren explodirt.

Bei einer Versuchsreihe, in welcher jedesmal 1 Molekül Dichlorhydrin mit 5 Molekülen Brom eingeschmolzen war, um zu versuchen, ein vollständig bromirtes Aceton zu erhalten, glaubten wir Anfangs (und so ist es auch noch in der Dissertation des Hrn. Lindhorst angegeben), in grösseren Mengen reines Tetrabromaceton erhalten zu haben; allein später hat sich herausgestellt, dass die damals analysirte Substanz, deren Kohlenstoffgehalt allerdings zu der Formel des tetrabromirten Körpers führen musste, nicht ganz rein gewesen ist. Es entsteht unter den zuletzt erwähnten Verhältnissen neben einer öligen, chlor- und bromhaltigen Substanz von eigenthümlichem, campherartigen Geruch, wahrscheinlich ein Condensationsprodukt, wesentlich Pentabromaceton ¹⁾).

Was die Zersetzung des Dibromdichloracetons durch Barythydrat anbetrifft, so vollendet sich dieselbe bei Anwendung eines Ueberschusses von concentrirter Aetzbarytlösung, schon in der Kälte. Nach 2 — 3 tägigem Stehen ist wenigstens durch Ausschütteln mit Aether der Masse Nichts mehr zu entziehen, dagegen ist ein dicker, flockiger, gelber Niederschlag entstanden. Dieser Niederschlag enthält, wenn vorsichtig in der Kälte gearbeitet ist, keine Kohlensäure und ebensowenig Oxalsäure; von Essigsäure wird er nur schwierig vollkommen gelöst, Salzsäure und Schwefelsäure zersetzen ihn dagegen leicht vollständig und in der Lösung befinden sich dann nur Ameisensäure und Glycolsäure; die ursprüngliche Säure, welche dem ausgeschiedenen Barytsalz zu Grunde liegt, in fassbarer Form zu erhalten, ist uns auf keine Weise gelungen. Findet die Einwirkung des Aetzbaryts in der Hitze statt oder kocht man den in der Kälte entstandenen Niederschlag mehrere Male auf, so finden sich reichliche Mengen von Kohlensäure vor, Oxalsäure entsteht aber auch unter diesen Umständen nicht. Der letztere Umstand schliesst die Annahme der intermediären Entstehung von Glyoxylsäure und damit die symmetrische Struktur des Dibromdichloracetons, nach welcher an jedes der beiden äusseren Kohlenstoffatome je ein Bromatom getreten wäre, aus; die Strukturformel $\begin{matrix} \text{H}_2 & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{CO} & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{Br}_2 \\ & & | & & & & | & & \\ & & \text{Cl} & & & & \text{Cl} & & \end{matrix}$ für das Dibromdichloraceton, welche die Entstehung von Glycolsäure und Ameisensäure in normaler und einfacher Weise erklärt, hoffe ich durch nochmaliges genaues Studium der unter der Einwirkung von Ammoniak entstehenden Derivate, unter denen sich wahrschein-

¹⁾ Es ist interessant hervorzuheben, dass zuerst Hr. Groth durch krystallographische Bestimmung den Körper als diese Verbindung erkannt hat.

lich Chloressigsäureamid befinden wird, noch weiter belegen zu können.

Unsere vielfältigen Versuche lassen keinen Zweifel, dass bei der Einwirkung des Broms auf Dichlorhydrin immer in erster Linie zugleich die Oxydation des mittleren Kohlenstoffatoms zur Acetonbindung erfolgt, dass also ein Körper von der Zusammensetzung des hypothetischen Bromdichlorhydrins, aus welchem ein phycitartiger Körper abgeleitet werden könnte, nicht entsteht. Die in früheren Versuchen nachgewiesene Glycerinsäure rührte unzweifelhaft daher, dass für die Umsetzung mit Barythydrat ein noch Dichlorhydrin enthaltendes Material angewendet wurde, und dass aus diesem durch das Kochen mit der starken Base Glycerin regeneriert wurde, das dann bei der Oxydation mit Salpetersäure Glycerinsäure liefern musste.

Freiburg, 13. Juni 1880.

303. Richard Laiblin: Ueber Bromderivate des Nicotins.

(Eingegangen am 17. Juni.)

In dem unter heutigem Datum erschienenen Hefte der „Comptes rendus“ finde ich eine Mittheilung der HH. Cahours und Etard, die mich veranlasst, nachstehende, vor längerer Zeit begonnene, aber noch sehr fragmentarische Versuche schon jetzt zu veröffentlichen.

Gelegentlich einer früheren Arbeit ¹⁾ über Nicotin hatte ich ohne Erfolg versucht dieses Alkaloid durch concentrirte Salzsäure unter Druck zu spalten, eine Reaktion, die ich nun in der Weise wieder aufnahm, dass ich anstatt Salzsäure überschüssiges Brom und Wasser zur Einwirkung brachte. Ich verfuhr hiebei folgender Weise:

1.6 g Nicotin wurden mit 5 g Wasser vermischt, in eine Röhre gebracht und 5 g Brom zugegossen. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde zugeschmolzen und 5—6 Stunden auf 120—150° erhitzt. Bleibt die Temperatur der niedern Grenze nahe, so bildet der Inhalt eine wenig gebräunte, bei 150° dagegen eine dunkelbraune, homogene Flüssigkeit. In derselben finden sich Krystalle abgelagert, deren Quantität ebenfalls von der Temperatur abhängt und sich bei deren Erhöhung vermindert. Beim Oeffnen der Röhren entweicht unter Druck gasförmiger Bromwasserstoff.

Die Krystalle wurden von der sauren Mutterlauge getrennt und zwischen Filtrirpapier abgepresst, aus warmem Wasser umkrystallisirt und schiessen dann beim Verdunsten derselben oft in hübsch ausgebil-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 129.