

116. L. Aronstein: Ueber die Einwirkung des Bromäthyls auf bromessigsäuren Aethylester.

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

Die vorstehenden Resultate, sowie einige noch nicht abgeschlossenen Versuche über die Einwirkung von Propyljodid und Isopropyljodid auf Jodessigsäurepropyl- und Jodessigsäureisopropylester hatten gezeigt, dass die eigenthümliche Substituierung des Wasserstoffs in den Alkyljodüren durch das Jod der jodsubstituirten Essigsäureester mit der Zersetzlichkeit der Alkyljodüre selbst in Verbindung stand. Möglich war es, dass die Einwirkung von Jodäthyl auf Jodessigsäureäthylester ihren Grund hatte in einer Dissociation von Jodäthyl in Aethylen und Jodwasserstoff. Während Jodwasserstoff nun den Jodessigsäureäthylester zu Essigsäureäthylester reducirte, konnte sich das freigewordene Jod beim Abkühlen mit dem Aethylen zu Aethylenjodid verbinden. Diese Ansicht konnte einer Prüfung unterworfen werden, wenn man statt der jodirten bromirte Verbindungen aufeinander wirken liess.

Hatte man mit einer Wanderung des Halogens von dem Säuremolekül in das Alkylmolekül zu thun, dann musste der Process analog meinen mit Hrn. Kramps gemeinschaftlich ausgeführten Versuchen nach der Gleichung:

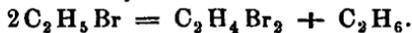
$$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$$

verlaufen. Fand aber Dissociation des Bromäthyls in Aethylen und Bromwasserstoff statt, dann musste die freie Bromwasserstoffsäure sich mit dem bromessigsäuren Aethylester ins Gleichgewicht setzen nach der Gleichung:

$$\text{HBr} + \text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{H}$$

sodass als Endprodukte der Einwirkung zu erwarten waren: äthylenfreie Bromessigsäure, neben unverändertem oder neugebildeten Bromäthyl und Bromessigsäureäthylester.

Bromäthyl, allein erhitzt, musste sich nach der erst entwickelten Ansicht analog dem Jodäthyl zersetzen nach der Gleichung:



War die zweite Ansicht richtig, dann musste, wenn auch Dissociation in Aethylen und Bromwasserstoff beim Erhitzen stattgefunden hatte, beim Abkühlen durch die Wiedervereinigung wieder Bromäthyl entstehen.

Reiner Bromessigsäureäthylester, der den constanten Siedepunkt 159° zeigte und vollständig frei war von Bromessigsäure (der reine Ester siedet gänzlich unzersetzt), wurde in Portionen von 15 g mit der äquivalenten Menge Bromäthyl in Röhren eingeschlossen. Bei Temperaturen bis zu 260° fand keine Einwirkung statt. Erst durch mehrstündiges Erhitzen auf 280° wurde die Reaktion bewirkt. Ver-

schiedene Röhren explodirten jedoch hierbei. In den Röhren, die ausgehalten hatten, hatte sich ein wenig Kohle abgesetzt; sie zeigten beim Oeffnen starken Druck. Das entweichende Gas brannte mit lichtgebender Flamme und wurde durch Brom absorbirt. Es war also Aethylen. Aus dem Wasserbade wurde unverändertes Bromäthyl abdestillirt. Die zurückgebliebene Flüssigkeit reagirte stark sauer. Sie wurde mit Wasser gewaschen und die wässrige Lösung mit Baryumcarbonat neutralisirt. Ein Theil der Lösung des Baryumsalzes wurde mit Silbernitrat versetzt, wodurch eine leichte Fällung erfolgte; durch Kochen schied sich reichlich Bromsilber ab. Ein anderer Theil der Lösung des Baryumsalzes, die vollständig neutral reagirte, röthete nach dem Kochen blaues Lakmuspapier. Hieraus folgt, dass sich freie Bromessigsäure gebildet hatte. Die durch das Waschen mit Wasser von freier Bromessigsäure befreite Flüssigkeit zeigte nach dem Trocknen mit Calciumchlorid den constanten Siedepunkt 159° . Es war unveränderter Bromessigsäureäthylester.

Auch Röhren mit Bromäthyl allein wurden auf 280° erhitzt. Sie explodirten noch häufiger wie die vorigen. Diejenigen, welche die Temperatur ertragen hatten, waren ein wenig geschwärzt. Beim Oeffnen entwich unter schwachem Druck etwas Bromwasserstoffsäure. Der Inhalt erwies sich übrigens als unverändertes Bromäthyl.

Die Voraussetzung, dass Bromäthyl sich beim Erhitzen in Aethylen und Bromwasserstoff dissociire, hatte sich also bestätigt und ist es so auch äusserst wahrscheinlich geworden, dass das Entstehen des Aethylenjodids beim Erhitzen von Aethyljodid allein sowohl, als wie beim Erhitzen mit Jodessigsäureäthylester in obiger Weise erklärt werden muss.

Breda, Laborat. d. Königl. Milit. Akad., den 6. März 1881.

117. L. Aronstein: Ueber die Umsetzung von normalem Propylbromid in Isopropylbromid durch Erhitzen.

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

Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche leiteten zu einer Folgerung, die mit der Bestätigung meiner Auffassung des Mechanismus der mitgetheilten Reaktionen zur Kenntniss einer interessanten Thatsache führen musste. Wenn nämlich bei Temperaturen von 280° Bromäthyl theilweise in Aethylen und Bromwasserstoff dissociirt wurde, war es mehr wie wahrscheinlich, dass das normale Propylbromid sich in gleicher Weise verhalte. Durch die Wiedervereinigung des Propylens mit Bromwasserstoff konnte nun aber nicht wieder normales Propylbromid, sondern musste Isopropylbromid entstehen. Und war