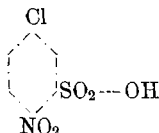


Das Amid der Nitrochlorbenzolsulfosäure  $C_6H_3Cl(NO_2)(SO_2.NH_2)$  habe ich in bekannter Weise aus dem (entwässerten) Natriumsalz durch gelindes Erwärmen mit Phosphorsuperchlorid und Zersetzung des mit Wasser behandelten Productes mit Ammoniak dargestellt. Es wurde zuerst aus Alkohol, dann aus Wasser umkrystallisirt und auf diese Weise von einem anderen Körper, der in Wasser und namentlich auch in heissem Alkohol schwerlöslich ist, getrennt. Es krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen Blättchen, aus Wasser in Nadeln, welche federförmig gruppirt sind, wenn die Ausscheidung langsam erfolgte. Es schmilzt bei  $158-159^0$  (nicht corr.) und löst sich ziemlich leicht in Alkohol, wenig in kaltem Wasser. Die Analyse des bei  $100^0$  getrockneten Amides ergab:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel . . .	13.5	13.2
Stickstoff . . .	11.8	12.1

Wie ich früher mittheilte<sup>1)</sup>, wird bei Einwirkung von Ammoniak und von Natronlauge auf das Dinitrochlorbenzol  $C_6H_3.Cl(1)NO_2(3)NO_2(4)$  die dem Chloratom gegenüber in der Metastellung befindliche Nitrogruppe gegen  $NH_2$ , resp.  $OH$  ausgetauscht. Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, dass der Nitrochlorbenzolsulfosäure, deren Natriumsalz bei Einwirkung von schwefligsaurem Natrium auf das Dinitrochlorbenzol gebildet wird, die Formel



zukommt.

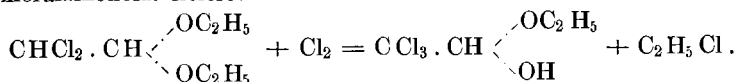
Giessen, Universitäts-Laboratorium, im März 1882.

### 116. Oscar Jacobsen und R. Neumeister: Ueber Bromchloral, Chlorobromal, Bromochloroform und Chlorobromoform.

[Mittheilung aus dem Chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 10. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich wird bei der Bereitung des Chloralalkoholats aus Alkohol und Chlor als letztes Zwischenprodukt Dichloracetal gebildet, welches dann bei weiterer Einwirkung von Chloräthylchlorid und Chloralalkoholat liefert:



<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1827; vgl. ferner XI, 1162.

In entsprechender Weise lässt sich durch Einwirkung von Brom auf Dichloracetal das Bromchloralalkoholat und durch Einwirkung desselben auf Monochloracetal das Chlorobromalalkoholat gewinnen.

In Dichloracetal (Siedep. 186<sup>o</sup>), welches am Rückflusskühler anfänglich auf etwa 50<sup>o</sup>, schliesslich auf 100<sup>o</sup> erwärmt wird, trägt man in kleinen Antheilen so lange Brom ein, wie dieses noch merklich entfärbt wird. Nachdem man dann die unter 100<sup>o</sup> destillirenden, wesentlich aus Aethylbromid bestehenden Antheile abdestillirt hat, wird der Rückstand mit überschüssigem kohlensaurem Kalk versetzt und weiter destillirt. Die nun zwischen 115 und 130<sup>o</sup> übergehende farblose Flüssigkeit erstarrt in der Kälte zu einem Krystallbrei, aus welchem durch Absaugen, Auspressen und nochmaliges Destilliren fast reines (nur etwas Hydrat enthaltendes) Bromalalkoholat gewonnen wird.

Bromochloral,  $\text{CCl}_2\text{Br}\cdot\text{CHO}$ , durch Zersetzung des Alkoholats mit kalter, concentrirter Schwefelsäure erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit von chloralähnlichem, aber noch stärker zu Thränen reizendem Geruch. Sdp. 126<sup>o</sup>. Spec. Gewicht 1.9176 bei 15<sup>o</sup>. In ganz reinem Zustande in Glasröhren eingeschmolzen hält es sich im Dunkeln unbegrenzt lange unverändert. Am Licht färbt es sich allmählich gelblich. Bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure polymerisirt es sich zu Metabromochloral, einer amorphen, porcellanartigen, geruchlosen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Masse, die beim Erhitzen auf 270<sup>o</sup> wieder in Bromochloral übergeht.

Bromochloralhydrat,  $\text{CCl}_2\text{Br}\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ ; hygroskopische, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystallmasse; weniger löslich in Chloroform, woraus die Verbindung in farblosen, rhombischen Blättern krystallisirt. Schmelzp. 51<sup>o</sup>.

Bromochloralalkoholat,  $\text{CCl}_2\text{Br}\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$ , aus Bromochloral und gleichen Molekülen ganz absolutem Alkohol gewonnen, krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt wir durch Umschmelzen und Auspressen nicht über 43<sup>o</sup> zu erhöhen vermochten.

Bromochloralid,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2\text{O}_3$  bildet sich, wenn Bromochloral mit einem Gemisch von gewöhnlicher mit etwas rauchender Schwefelsäure erhitzt wird, bis sich schweflige Säure zu entwickeln beginnt. Es scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit auf Wasserzusatz in Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten werden. Farblose, bei 122<sup>o</sup> schmelzende Prismen.

Zur Gewinnung des Chlorobromals wurde Monochloracetal (aus Dichloräther und Alkohol gewonnen; Sdp. 154—160<sup>o</sup>) anfangs in der Kälte, schliesslich bei 100<sup>o</sup> mit Brom behandelt und nach dem

Abdestilliren des überschüssigen Broms und des Aethylbromids der über 100° bleibende Rückstand mit kohlensaurem Kalk versetzt. Bei weiterem Destilliren erhält man hier nicht wesentlich das Chlorobromalalkoholat, sondern es destillirt wegen der grossen Siedepunktsdifferenz der dissociirten Komponenten zunächst der Alkohol, worauf erst gegen 150° wesentlich Chlorobromal übergeht.

Chlorobromal,  $\text{CClBr}_2 \cdot \text{CHO}$ . Dem Bromochloral ähnliche, farblose Flüssigkeit. Sdp. 148—149°. Spec. Gewicht 2.2793 bei 15°. Das Chlorobromal erleidet auch bei Gegenwart von Schwefelsäure keine Polymerisation.

Chlorobromalhydrat,  $\text{CClBr}_2 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ . Kleine, wohlausgebildete Prismen. Schmp. 51—52°.

Chlorobromalalkoholat,  $\text{CClBr}_2 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ . Lange, bei 46° schmelzende Nadeln. Bromochloral und Chlorobromal verbinden sich, wie das Chloral, auch direkt mit Amidn. Die aus heissem Weingeist in schönen Blättern krystallisirenden Verbindungen mit Acetamid gleichen durchaus derjenigen des Chlorals und zeigen, — wie ebenfalls die Acetamidverbindung des Bromals, auch genau denselben Schmelzpunkt von 158°, der übrigens anscheinend richtiger als der Dissociationspunkt zu bezeichnen ist.

Durch Behandlung mit Kalilauge wurden aus dem Bromochloral und dem Chlorobromalhydrat das Bromochloroform und das Chlorobromoform gewonnen:

Bromochloroform (Bromdichlormethan),  $\text{CHBrCl}_2$ . Farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, die nur am Licht sich allmählich gelb färbt. Sdp. 91—92°. Spec. Gewicht 1.9254 bei 15°.

Chlorobromoform (Chlordibrommethan),  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ . Eine der vorigen Verbindung sehr ähnliche, bei 123—125° unter spurweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 2.4450 bei 15°.

Die Bildung des Bromochloralalkoholats aus Dichloroacetal und Brom liefert eine weitere Bestätigung dafür, dass auch das Chloralalkoholat bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol aus dem zunächst gebildeten Dichloroacetal entsteht. Für die zuerst von Lieben (diese Berichte III, 907) gemachte, sehr wahrscheinliche Annahme, dass hierbei das Dichloroacetal zu Trichloroacetal weiter chlorirt und erst dieses letztere durch die Salzsäure in Aethylchlorid und Chloralalkoholat zerlegt werde, haben wir indess keinen experimentellen Beweis beizubringen vermocht. Es gelang uns nicht, ein reines Trichloroacetal als Nebenprodukt von der Chloralbereitung oder als Produkt der weiteren Chlorirung von Dichloroacetal zu isoliren. Das feste Trichloroacetal, welches Paternò auf diesem Wege darstellte, kann übrigens

auch nicht das Vorprodukt des Chloralalkoholats sein. Letzteres könnte sich vielmehr nach der Gleichung  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} + \text{HCl} = \text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  nur aus dem von Wurtz und Frapolli aus Tetrachloräther und Alkohol gewonnenen flüssigen Trichloracetal, und nicht aus einem Isomeren desselben bilden.

Wir fanden indess, dass dieses flüssige Trichloracetal weder in der Kälte, noch bei einer schliesslich über  $150^\circ$  gesteigerten Temperatur von gasförmiger Salzsäure angegriffen wurde. Hierin änderte sich auch Nichts, als wir, um die Salzsäure im Entstehungsmoment einwirken zu lassen, ein Gemisch von Trichloracetal und flüssigen Paraffinen mit Chlor behandelten.

#### 117. R. Neumeister: Bromdichloressigsäure und Chlordibromessigsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 10. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird Bromochloral oder Chlorobromal mit der doppelten Menge rauchender Salpetersäure etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler auf  $100^\circ$  erhitzt, so krystallisirt nach dem Erkalten allmählich die entsprechend substituirte Essigsäure heraus, welche sich durch Absaugen und wiederholtes Auspressen reinigen lässt.

Bromdichloressigsäure —  $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  — krystallisirt aus starker Salpetersäure in grossen, wohlausgebildeten, vierseitigen Prismen, die bei  $64^\circ$  schmelzen. Sie siedet unter sehr geringer Zersetzung bei  $215^\circ$ . Die destillirte, schwach röthlich gefärbte Säure lässt sich durch Pressen zwischen Fliesspapier wieder völlig farblos erhalten. Sie ist sehr hygroskopisch, besitzt einen stechenden Geruch und zieht auf der Haut Blasen.

In Wasser und Alkohol löst sie sich äusserst leicht, viel weniger leicht in concentrirter Salpetersäure.

Durch Kochen mit Wasser, leichter mit Ammoniak oder Alkalien, wird die Säure in Bromochloroform und Kohlensäure gespalten.

Zink löst sich in ihrer wässrigen Lösung ohne Wasserstoffentwicklung auf. Die Lösung enthält, wenn die Reaktion nicht zu weit fortgesetzt wurde, nur Zinkbromid, kein Chlorid. Es wird also zunächst Dichloressigsäure gebildet.

Die Salze sind meistens gut krystallisirbar. Ihre Lösungen zersetzen sich beim Erhitzen.