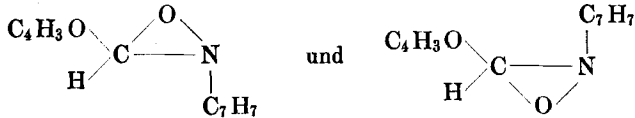


deren Sauerstoffäthern, Umlagerung in geometrische Isomere bewirkt. Auch erinnert die Unbeständigkeit der 2. Modification ausserordentlich an den leichten Uebergang der Isobenzaldoximderivate in Aldoximderivate.

Ich glaube deshalb annehmen zu dürfen, dass hier geometrisch isomere Stickstoffbenzyläther des Furfuraldoxims vorliegen, welche durch folgende Formelbilder dargestellt werden:



Von Wichtigkeit ist diese Beobachtung für die Theorie deshalb, weil damit zum ersten Male Verschiedenheit bei structuridentischen Stickstoffäthern von Oximen constatirt ist; es lässt sich erwarten, dass man auch in anderen Fällen auf ähnliche Weise zu gleichen Resultaten gelangen wird.

Zürich, im Juli 1890.

### 365. A. Hantzsch: Ueber den Eintritt der Halogene in das Molekül des Acetessigäthers.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Frage, ob zuerst die Methylengruppe oder die Methylgruppe des Acetessigäthers und seiner Monalkylderivate durch Chlor und durch Brom bei directer Einwirkung vertreten werde, ist trotz zahlreicher hierauf bezüglicher Versuche bisher immer noch nicht endgiltig erledigt. Nach den meisten älteren Angaben verhalten sich Chlor und Brom hierbei nicht gleichartig: ersteres substituirt zuerst die Wasserstoffatome des Methylens, letzteres zuerst diejenigen des Methyls. Diese Thatfachen sind bis vor kurzem auch im Allgemeinen für richtig gehalten worden. Neuerdings will indessen Schönbrodt<sup>1)</sup> aus Kupferacetessigäther nicht nur durch Chlor den gewöhnlichen Chloracetessigäther, sondern auch durch Brom den gewöhnlichen Bromacetessigäther erhalten haben; dem letzteren wird danach nicht die Formel  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOR}$ , sondern die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOR}$  zuertheilt. Andererseits entsteht nach

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 253, 168.

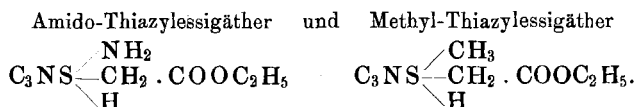
Haller und Held<sup>1)</sup> bei der Chlorirung des Acetessigäthers nicht nur das längst bekannte  $\alpha$ -Derivat  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOR}$ , sondern auch der bisher noch nicht dargestellte  $\gamma$ -chlorirte Ester  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOR}$ , und auch Genvresse<sup>2)</sup> will dem primären Chlorirungsproducte diese letztere Formel geben.

Die Frage, an welcher Stelle das Brom bei directer Substitution eintritt, ist von mir und Hrn. M. Steude auf folgende Weise einwurfsfrei erledigt worden. Der gewöhnliche Chloracetessigäther, nach Allihn aus Acetessigäther durch Sulfurylchlorid oder auch durch partielle Chlorirung des Esters unter Kühlung bereitet, liefert mit Thioharnstoff oder Thiacetamid bekanntlich Thiazolderivate; es entsteht entsprechend seiner Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOR}$

Amidomethylthiazolcarbonsäureäther oder Dimethylthiazolcarbonsäureäther

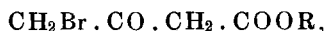


Ganz anders verhält sich bei dieser Reaction der »gewöhnliche«, d. i. der durch directe Bromirung erhaltene Bromacetessigäther; derselbe liefert mit Thioharnstoff und Thiacetamid nicht die eben erwähnten, sondern isomere Thiazolderivate; dieselben sind erkannt worden als



Dagegen erhält man aus dem von Schönbrodt aus Kupferacetessigäther dargestellten Bromacetessigäther unter denselben Umständen, nicht die letzt erwähnten Condensationsproducte, sondern diejenigen, welche aus gewöhnlichem Chloracetessigäther entstehen.

Alle diese Reactionen verlaufen sehr glatt; ein Gemenge isomerer Thiazolderivate ist nie nachgewiesen. Damit ist festgestellt, dass zwei verschiedene Bromacetessigäther bestehen; dass der längst bekannte Ester, entsprechend der älteren Anschauungen, das  $\gamma$ -Derivat



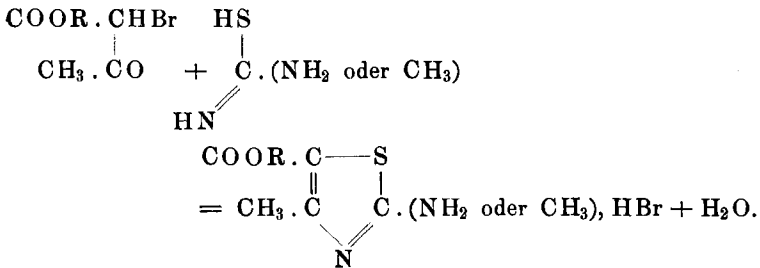
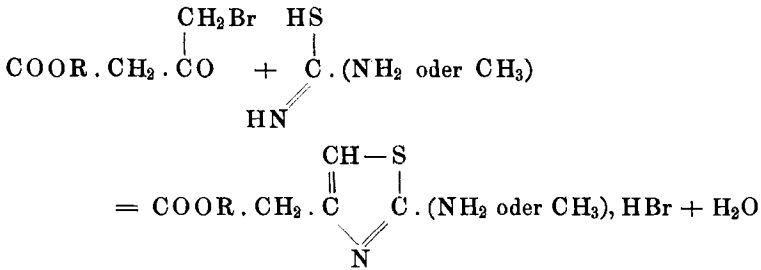
der von Schönbrodt erhaltene dagegen das  $\alpha$ -Derivat



darstellt. Die obigen Thiazolsynthesen können nunmehr mit diesen Estern folgendermaassen formulirt werden:

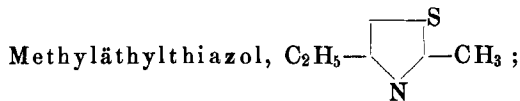
<sup>1)</sup> Compt. rend. 108, 516.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 107, 687.

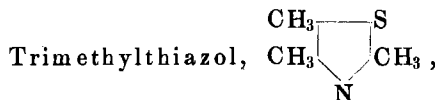


Gegenüber diesen Thatsachen müssen die Angaben Schönbrodt's, dass die beiden Bromacetessigäther identisch seien, weil sie bei gewissen Reactionen identische Produkte liefern, als nicht beweiskräftig wohl anders gedeutet werden. So kann z. B. Succinylbernsteinäther doch ebenso gut aus dem  $\alpha$ , wie aus dem  $\gamma$ -Derivat entstehen.

Auch bezüglich der Stellung der Halogene in den methylirten Acetessigäthern ist Hr. Roubleff zu entsprechenden Resultaten gelangt. So z. B. liefert das directe Bromirungsprodukt des Methylacetessigäthers mit Thiacetamid nach Abspaltung des Carboxyls



es besitzt also die Formel  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOR} \end{array}$  mit der  $\gamma$ -Stellung des Broms, wogegen der direct erhaltene chlorirte Methylacetessigäther entsprechend der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOR} \end{array}$  als  $\alpha$ -Derivate sich direct gar nicht zu Thiazolderivaten condensirt, aber ein chlorirtes Keton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$  erzeugt, welches die dem Methyläthylthiazol isomere Base



liefert.

Ueberall tritt also bei directer Einwirkung der Halogene auf die Acetessigäther das Brom zuerst in die Methylgruppe, das Chlor dagegen, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwendung von Sulfurylchlorid, in die Methylengruppe ein. Ob bei directer Chlorirung vielleicht bei höherer Temperatur auch das  $\gamma$ -Derivat entsteht, wird durch weitere Versuche auf ähnliche Weise festgestellt werden.

Zürich, den 6. Juli 1890.

**366. A. Michaelis und J. Rabinerson: Ueber einige aromatische Quecksilberverbindungen.**

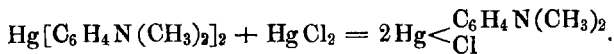
[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 17. Juli).

A. Schenk und der Eine von uns zeigten früher<sup>1)</sup>, dass man nach der Methode von Dreher und Otto<sup>2)</sup> zur Darstellung von Quecksilberdiphenyl auch ein Quecksilberdimethylanilin unter Anwendung von Bromdimethylanilin erhalten kann. Wir haben gelegentlich der Einwirkung dieser Verbindung auf anorganische Chloride einige Derivate derselben dargestellt und gefunden, dass sich nach derselben Methode auch ein Quecksilberdianisyl erhalten lässt.

Quecksilberdimethylanilinchlorid,  $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right.$

Durch Erwärmen einer Lösung von Quecksilberdimethylanilin in Salzsäure wird die Verbindung vollständig in Dimethylanilin und Quecksilberchlorid zersetzt. Schüttelt man jedoch eine Lösung der genannten Verbindung in Benzol mit Salzsäure, so spaltet sich nur ein Dimethylanilinrest ab und es entsteht Quecksilberdimethylanilinchlorid, das sich, als in Benzol schwer löslich, zum grössten Theil in weissen Blättchen abscheidet. Diese Methode ist jedoch unsicher, da das Quecksilberdimethylanilin leicht weiter verändert wird. Viel leichter erhält man das genannte Chlorid, wenn man alkoholische Lösungen von Quecksilberdimethylanilin und von Quecksilberchlorid vermischt:



Die Verbindung scheidet sich sogleich in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die in Alkohol fast unlöslich, etwas mehr

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1501.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 93.