

Ich beabsichtige, das hier angedeutete Gebiet eingehender zu untersuchen, und hoffe demnächst ausführliche Mittheilungen zunächst über das Nitroallyl (Nitropropylen) folgen zu lassen.

Heidelberg. Universitätslaboratorinm.

672. Abraham Kronstein: Ueber neue Bildungsweisen des Tribromhydrins.

(Eingegangen am 28. December.)

Nach den Versuchen von A. W. v. Hofmann¹⁾, Caventou²⁾, Städel³⁾, Regnault⁴⁾ u. A. bildet sich bei der Bromirung von Bromäthyl Aethylidenbromid, bei der Chlorirung des Chloräthyls Aethylidenchlorid. Man schloss hieraus, dass bei Fettkörpern das neu eintretende Hologenatom die Nähe der bereits vorhandenen suche. Dem gegenüber gab Linnemann⁵⁾ an, dass Isopropylbromid, mit Brom behandelt, u. a. Tribromhydrin erzeugt, in welchem die drei Bromatome einander möglichst fern stehen. Er vermochte übrigens nicht, das Tribromhydrin rein zu erhalten.

Dieser eigenthümliche Gegensatz erregte den Wunsch, die Einwirkung des Broms auf andere Halogenderivate der Fettreihe näher zu studiren, um so mehr, als die Angabe Linnemann's mit Bezug auf die Synthese des Glycerins aus seinen Elementen von grosser Bedeutung ist. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer habe ich zunächst die Einwirkung von Brom auf Trimethylenbromid untersucht, um zu prüfen, ob hierbei Tribromhydrin oder ein Isomeres desselben entstehe. Aequivalente Mengen des Bromids und Brom wurden im geschlossenen Rohr 9 Stunden auf 120° C. erhitzt. Das erhaltene Product gab nach dem Waschen und dreimaliger Fractionirung ein schweres, farbloses Oel, das bei 219—222° constant und ohne Zersetzung siedet; es besitzt das spec. Gew. 2.44 bei 25° C. und erstarrte, nach geeigneter Reinigung, in Eis zu einer weissen Krystallmasse.

Die Analyse ergab:

0.63225 g Substanz liefern 1.282 g Bromsilber.

0.6740 g Substanz liefern 0.2214 g Kohlensäure und 0.1184 g Wasser.

¹⁾ Jahresbericht für 1860, 346.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 322.

³⁾ Zeitschr. f. Ch. 1871, 197.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 33, 312.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 168.

	Ber. für $C_3H_5 \cdot Br_3$	Gefunden
C	12.72	12.50 pCt.
H	1.77	1.87 »
Br	85.5	86.10 »
	100.0.	

Sonach besitzt das Oel die Zusammensetzung sowie alle Eigenschaften des Tribromhydrins.

Nachdem ich diesen Versuch beendet hatte, stellte Hr. Prof. Victor Meyer in Gemeinschaft mit Hrn. Franz Müller die in der nachstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche an. Hierbei fanden dieselben u. a., dass die Bromirung der aliphatischen Bromide ganz glatt schon bei 100^0 vor sich geht, wenn man der Mischung der Bromide mit Brom Eisendraht zusetzt. Ich wiederholte daher meinen Versuch unter dieser Modification und fand, dass Trimethylenbromid bei Gegenwart von Eisendraht schon bei 100^0 fast quantitativ in das beschriebene Tribromid übergeht.

In genau derselben Weise habe ich darauf auch das Propylenbromid bromirt. Eine Mischung desselben mit Brom gab, bei Gegenwart von Eisendraht im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt, schon nach 2stündigem Erhitzen nahezu quantitativ Tribromhydrin, welches bei $219-222^0$ C. siedete und beim Abkühlen zu einer prächtig weissen Krystallmasse erstarrte. — Mit der grössten Leichtigkeit erhält man auch reines Tribromhydrin durch Einwirkung von vier Atomen Brom und Eisen auf Brompropyl und Bromisopropyl. Die Reaction verläuft glatt und mit guter Ausbeute schon bei einstündigem Erhitzen im Wasserbade. Das Tribromhydrin wird nach zweimaliger Rectification constant siedend erhalten und erstarrt in Eis leicht zu einer weissen Krystallmasse.

Ich beabsichtige auch vierfach und höher gebromte, symmetrisch substituirte Kohlenwasserstoffe in derselben Weise darzustellen und in die entsprechenden mehratomigen Alkohole umzuwandeln.

Bei dieser Gelegenheit sei eine Bemerkung über die Gewinnung von Tribromhydrin gestattet. Nach den Angaben der Lehrbücher (Beilstein¹⁾; Levy²⁾ erste Auflage, in der zweiten Auflage ist das Präparat ganz weggelassen) soll man das Präparat aus Jodallyl und Brom bereiten, welches Verfahren eine äusserst langwierige und umständliche Reinigung zur völligen Zerstörung der beigemengten Jodverbindungen erfordert. Mit grösster Leichtigkeit gewinnt man das

¹⁾ Band I S. 194.

²⁾ Anleitung zur Darstellung org. Präparate (I. Auflage) S. 64.

Tribromhydrin aber im Zustande chemischer Reinheit aus Bromallyl und Brom. Dass hierbei Tribromhydrin entsteht, ist zuerst von Tollens gelegentlich angegeben worden. Diese Bildungsweise ist indessen die beste, rasch und sicher zum Ziele führende Darstellungsmethode.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

673. Victor Meyer und Franz Müller: Beobachtungen über Substitution in der aliphatischen Reihe.

(Eingegangen am 28. December.)

In einer systematisch und mit grosser Consequenz durchgeführten Untersuchung über den Gang der Chlorirung und Bromirung des Chloräthyls hat Städel¹⁾ u. a. den Nachweis geführt, dass bei der Einwirkung von Chlor auf das Chlorid keine Spur von Aethylenchlorid entsteht. Als einziges Product der Monochlorirung erkannte er vielmehr das Aethylidenchlorid während er, wie er wiederholt hervorhebt, selbst bei Verarbeitung von 5000 g Substanz, keine Spur des Isomeren erhielt. — Geuther²⁾ erhielt bei dem gleichen Versuche Spuren von Aethylenchlorid, schrieb aber dessen Entstehung einer Verunreinigung des angewandten Chloräthyls zu, welcher Ansicht auch Städel sich anschloss. Dies Resultat stand im Einklang mit der bekannten Thatsache, dass die Fettsäuren bei der Chlorirung und Bromirung ausschliesslich α -Derivate liefern, welches neuerdings noch durch die Untersuchung über die Trimethyl-essigsäure erweitert worden ist, welche Reformatzky³⁾ auf Veranlassung des einen von uns im hiesigen Laboratorium ausführte. Dieser Forscher zeigte, dass es unmöglich ist, die Trimethyleessigsäure, welche überhaupt kein α -Wasserstoffatom enthält, zu bromiren, dass sie entweder gar nicht angegriffen oder aber unter Abspaltung von Kohlen-säure in gebromte Kohlenwasserstoffe übergeführt wird.

Aus all' dem hat man den Schluss gezogen, dass in der gesättigten Reihe ein durch Substitution neu eingeführtes Halogenatom die Nähe der bereits vorhandenen negativen Atome oder Gruppen sucht. Von diesem Schlusse ist man auch dadurch nicht abgebracht worden, dass

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 182 und Zeitschr. für Chemie 1871, 197.

²⁾ Jahresber. 1870, 136. Zeitschr. für Chemie 1871, 147.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1594.