

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

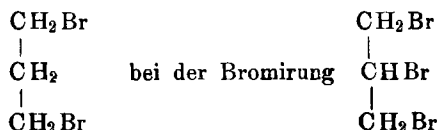
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 182 und Zeitschr. für Chemie 1871, 197.

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

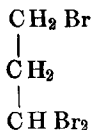
³⁾ Diese Berichte XXIII, 1594.

Tawildarow¹⁾, welcher Bromäthyl 15 bis 20 Stunden bei 200° mit Brom behandelte, neben Aethylidenbromid und höher gebromten Producten auch das Auftreten von Aethylenbromid beobachtete. Die mehrfachen Angaben Linnemann's u. A. nach welchen bei Bromirung von Homologen des Bromäthyls Körper vom Typus des Aethylenbromides entstehen, sind wenig beachtet oder direct angezweifelt worden und z. B. in Beilstein's Lehrbuch sämmtlich mit beigefügtem Fragezeichen aufgeführt. Mit Bezug auf die Angabe Tawildarow's nahm man wohl an, dass bei einer, in so hoher Temperatur vor sich gehenden Reaction Abspaltung und Wiederanlagerung von Bromwasserstoff möglich ist, und man wird kaum fehl gehen, wenn man voraussetzt, dass bei Bromirungen aliphatischer Halogenverbindungen in hoher Temperatur aus diesem Grunde meist Gemische von Isomeren entstehen werden. Ein Schluss, welcher das Eingangs erwähnte Gesetz hinfällig machen könnte, wäre hieraus nicht zu ziehen, da es sich hier offenbar um secundäre Reactionen handelt.

Unter diesen Umständen musste die folgende Beobachtung Ueberraschung hervorrufen: Auf Veranlassung des einen von uns liess Herr Kronstein vor Kurzem Brom auf Trimethylenbromid einwirken und erhielt dabei einen Körper, der in Zusammensetzung und Siedepunkt völlig mit dem Tribromhydrin übereinstimmte und sich mit diesem identisch erwies. Wie ist es nun mit dem erwähnten Gesetze zu vereinbaren, dass sich aus



bildet, während doch die Bildung von



zu erwarten gewesen wäre?

Von dieser Erwägung geleitet, haben wir die Einwirkung von Brom auf Aethylbromid bei viel niedrigerer Temperatur, als sie Tawildarow angewandt hat, untersucht. Beide Agentien wirken, bei Wasserbadtemperatur im geschlossenen Rohr erhitzt, allein nicht auf einander ein, wohl aber fanden wir, dass sie bei Gegenwart eines

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 12.

Halogenüberträgers im Wasserbade reagiren. Als solchen benutzten wir Eisendraht. 1 Molekül Aethylbromid und 1 Molekül Brom wurden mit diesem Ueberträger in eine Röhre eingeschmolzen und eine Stunde im Wasserbade erwärmt. Nach dem Oeffnen entwichen Ströme von Bromwasserstoff und das Bromäthyl war, abgesehen von einem sehr geringen Antheil, welcher unangegriffen war, glatt und ohne Nebenproducte in Aethylenbromid verwandelt. Das Thermometer steigt, ohne an irgend einer Stelle auch nur für einen Augenblick stehen zu bleiben, rasch von 40° auf 130° und nunmehr geht die ganze Menge constant bei 130 — 131° über. Diese erweist sich als reines Aethylenbromid. Der Siedepunkt des Aethylidenbromids liegt bei 114° C. In ganz analoger Weise verläuft die Reaction von Chlor auf Chloräthyl, wenn sie bei Gegenwart eines Chlorüberträgers eingeleitet wird. Durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Chloräthyl und Antimonpentachlorid im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhielten wir neben unangegriffenem Chloräthyl reichliche Mengen eines constant bei 82° siedenden Oels, welches sich als Aethylenchlorid erwies. Auch hier ist dies das einzig nachweisbare oder wenigstens in grösserer Menge gebildete Product. Bei der Destillation des gewaschenen und getrockneten Reactionsproductes beginnt das Sieden schon bei der leisesten Erwärmung, da stets etwas unverändertes Chloräthyl vorhanden ist, dann steigt das Thermometer sehr rasch und ohne irgend welches Stehenbleiben auf den Siedepunkt des Aethylenchlorids, um bei diesem unverrückbar zu bleiben, bis der letzte Tropfen Flüssigkeit übergegangen ist. Ueber den Punkt, bei welchem das Aethylidenchlorid siedet — 58° — geht das Quecksilber ohne jede Unterbrechung des raschen Steigens hinaus. Wenn Städel als einziges Product dieser Reaction Aethylidenchlorid erhielt, so entsteht dem gegenüber unter den Bedingungen unserer Versuche nur dessen Isomeres. Freilich können wir, da wir nicht, wie Städel, mit Kilogrammen arbeiteten, nicht behaupten, dass beim Verarbeiten sehr grosser Mengen nicht vielleicht Spuren des Isomeren nachweisbar sein würden. Allein wir legen hierauf zunächst keinen Werth und begnügen uns zu constatiren, dass beim Arbeiten mit kleineren Mengen — ca. 50 g Aethylchlorid — das symmetrische Bichlorid das einzig nachweisbare Reactionsproduct ist, und dass also, falls ein isomeres entstehen sollte, dies jedenfalls nur in einer, gegenüber derjenigen des Hauptproducts verschwindend kleinen Menge auftreten könnte.

Die beschriebenen Versuche laden nach vielen Richtungen zu weiterer Fortsetzung ein. Zunächst beweisen sie, dass, je nach den Versuchsbedingungen, die neu eintretenden Halogenatome die Nähe der schon vorhandenen entweder aufsuchen oder fliehen, und dass also von einem allgemein gültigen Gesetze über den Eintritt derselben,

so wie es bisher geschah, nicht mehr gesprochen werden kann. Geboten erscheint es daher, auch die Homologen und Analogen des Chlor- und Bromäthyls in ähnlicher Weise zu untersuchen.

Wir haben bisher das Brompropyl und Bromisopropyl untersucht. Beide gehen beim Behandeln mit Brom und Eisen nahezu quantitativ in reines Propylenbromid $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CH}_2\text{Br}$, über. Die Bromirung verläuft bei Gegenwart von Eisen mit erstaunlicher Leichtigkeit und bedarf niemals des Erhitzens auf hohe Temperaturen, wie sie bisher stets angewandt wurde, ja selbst die Anwendung von zugeschmolzenen Röhren erweist sich meist als überflüssig. Ueberraschend schnell verläuft zumal die Bromirung des Propylbromides. Aequivalente Mengen desselben wurden mit Brom und Eisendraht in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben zusammengebracht und die Mischung im Wasserbade gelinde erwärmt. Noch ehe das Wasser siedet, beginnt eine gewaltsame Entwicklung von Bromwasserstoffgas und in kürzester Frist ist das freie Brom verschwunden und das Bromid glatt in Propylenbromid verwandelt. Langsam vollzieht sich die gleiche Reaction sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie wir fanden, als wir die Mischung der Bromide mit Eisen 14 Tage in der Kälte sich selbst überliessen.

Diese Versuche sollen weiter ausgedehnt und es soll zumal die Bromirung von Fettsäuren bei Gegenwart von Eisen untersucht werden. Vielleicht werden sich die Säuren, welche keine α -Wasserstoffatome enthalten, und die bisher garnicht bromirt werden konnten, nach diesem Verfahren dennoch substituiren lassen.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass ein bisher unerklärter Widerspruch durch die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen Licht erhält: G. Krämer ¹⁾ fand bekanntlich Aethylenchlorid unter den Nebenproducten der Chloralfabrikation und erklärte sich dessen Entstehung durch die Einwirkung des Chlors auf zunächst gebildetes Chloräthyl. Diese Erklärung wurde von Städ el auf Grund seiner citirten Untersuchungen bestritten. Nach den Ergebnissen unserer Versuche erscheint es wahrscheinlich, dass Krämer mit seiner Annahme durchaus das Richtige getroffen hat.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte III, 257.