

490. Victor Meyer und P. Petrenko-Kritschenko:
Ueber die Einwirkung von Brom auf Chloräthyl und über
einige Butanderivate.

(Eingegangen am 7. November; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

In den umfassenden »Untersuchungen über Substitution in der aliphatischen Reihe«, welche V. Meyer und Franz Müller vor kurzem im Journal für praktische Chemie¹⁾ veröffentlicht haben, ist nachgewiesen worden, dass das Gesetz, welches die Substitution der aliphatischen Chloride und Bromide beherrscht, in Wahrheit genau umgekehrt lautet, als es bisher allgemein angenommen wurde.

Während man glaubte, dass ein neu eintretendes Chlor- oder Bromatom stets an dasselbe Kohlenstoffatom, wie ein bereits vorhandenes, träte, wurde gezeigt, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass das neu eintretende Halogen sich an das benachbarte Kohlenstoffatom lagert, nicht aber an dasselbe oder an ein weiter entferntes.

Dies wurde an einer grossen Anzahl von Beispielen erwiesen, welche das Gesetz, wenigstens für die niedrigsten Reihen, in umfassendster Weise bestätigten.

An Thatsachen wurden in den ersten Kohlenstoffreihen folgendes constatirt:

- 1) Bromäthyl giebt, bromirt, glatt Aethylenbromid.
- 2) Chloräthyl giebt, chlorirt, glatt Aethylenchlorid.
- 3) Aethylidenchlorid giebt $\text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH} \cdot \text{Cl}_2$.
- 4) Aethylidenbromid » $\text{CH}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{CH} \cdot \text{Br}_2$.
- 5) Propylchlorid giebt Propylenchlorid.
- 6) Propylbromid » Propylenbromid.
- 7) Isopropylchlorid giebt Propylenchlorid.
- 8) Isopropylbromid » Propylenbromid.

Ferner fand, wie bereits mitgeteilt, Herr Kronstein im hiesigen Laboratorium:

- 9) Trimethylenbromid giebt glatt symmetrisches Tribromhydrin.
 - 10) Propylbromid
 - 11) Propylenbromid
 - 12) Isopropylbromid
- } geben ebenfalls Tribromhydrin.

13) *n*-Brombutyl giebt bei Bromirung mit überschüssigem Brom das gleiche Bromid, welches aus Erythrit erhalten wird, welchem also

¹⁾ N. F. 46, 161. — Im eben erschienenen Heft 16 dieser Berichte findet sich ein Referat über diese Arbeit, in welchem es heisst: »Aethylenbromid, welches bei 107—108° siedet u. s. w.« Statt Aethylenbromid ist zu lesen: »Aethylidenbromid«.

höchst wahrscheinlich die Structur $\text{CH}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ zukommt.

Alle diese Reactionen wurden bei glatter Substitution, d. h. unter Bedingungen erhalten, bei welchen die Monosubstitution der einzige oder bei weitem überwiegender Vorgang ist, und unter Versuchsbedingungen, welche a. a. O. genau beschrieben worden sind. Die Bromirung wurde bei niedriger Temperatur, die Chlorirung ohne Einwirkung des Sonnenlichtes vorgenommen, was dadurch ermöglicht wurde, dass das Brom bei Gegenwart von Eisendraht, das Chlor in Form von Antimonpentachlorid angewandt wurde. Die Reactionen verlaufen dann mit erstaunlicher Leichtigkeit, zuweilen so lebhaft, dass statt der früher angewandten Erhitzung starke Abkühlung, event. nur ganz mässiges Erwärmen nothwendig ist. So erhält man die Bihalogenide glatt und als einzige oder in ganz überwiegender Menge auftretende Hauptproducte, während bei den älteren Untersuchungen, auf welche gestützt das irrthümliche Gesetz aufgestellt worden war, stets eine grosse Menge verschieden hoch halogenirter Producte, die bihalogenirten Producte aber immer nur als in geringer Menge auftretende Nebenproducte erhalten worden waren.

Dass bei den einfachen Halogeniden nicht nur keine Neigung, sondern vielmehr ein fast unüberwindliches Widerstreben besteht, ein weiteres Halogen an ein Kohlenstoffatom aufzunehmen, an welchem sich bereits solches befindet, ergab sich aus folgenden Beobachtungen: Während Aethylbromid und Aethylchlorid, ebenso Aethylidenbromid und Aethylidenchlorid durch Brom und Eisen bezw. durch Antimonpentachlorid mit der grössten Leichtigkeit monobromirt resp. monochlorirt werden, ist es

14) ganz unmöglich in das Aethylenbromid mit diesen Agentien ein weiteres Bromatom — ebenso

15) unmöglich, in Aethylenchlorid dadurch ein weiteres Chloratom einzuführen.

Bei niederer Temperatur werden sie nicht angegriffen, bei höherer Temperatur werden sie partiell verkohlt, zum anderen Theil bleiben sie intact.

Von grossem Interesse ist auch die von Herrn Kronstein im hiesigen Laboratorium gemachte Beobachtung, dass

16) Brommethyl durch Brom und Eisen im Wasserbade ebenso wenig weiter bromirt werden kann, während doch Bromäthyl glatt in Aethylenbromid übergeht.

Es sind eben nur die halogenfreien Kohlenstoffatome, welche bei der Substitution leicht Halogen aufnehmen; diejenigen, welche bereits ein Halogenatom tragen, nehmen ein weiteres bei glatten Re-

actionen nicht auf, selbst wenn sie, wie das Brommethyl, noch 3 Wasserstoffatome am gleichen Kohlenstoffatom enthalten.

Es ist interessant, bei diesem Anlasse die bisher vorliegenden Untersuchungen über die Bromirung des Brommethyls mit denjenigen über das Bromäthyl zu vergleichen. Steiner (diese Berichte VII, 507) erhitzte, um Methylenbromid zu gewinnen, Brommethyl mit Brom auf 250°. Gerade wie bei den älteren Versuchen über das Bromäthyl wurde auch hier eine glatte Bromirung nicht erzielt, sondern neben dem gesuchten Methylenbromid als Hauptproduct Bromoform erhalten. — Der glatten Monobromirung konnte in der That nach unseren Beobachtungen das Brommethyl ebensowenig fähig sein, wie das Aethylenbromid.

Völlig entscheidende Resultate waren von V. Meyer und F. Müller nur in den drei ersten Kohlenstoffreihen erzielt worden, da in den höheren Reihen die Structur der Biderivate nicht genügend bekannt und schon in der Butanreihe mehrfach zweifelhaft ist. Trotzdem wurden umfassende Versuche auch in der Butanreihe angestellt, von welchen nachher die Rede sein wird und von deren Resultaten, wie in der Abhandlung von V. Meyer und Müller ausführlich dargelegt, bisher nur gesagt werden konnte, dass sie nirgends der von uns aufgestellten Regel widersprechen, ohne dass sie indessen zur Zeit als neue Bestätigungen der Regel angesehen werden könnten. Wir kommen hierauf weiter unten zurück.

Nach den überraschenden Ergebnissen, welche die Chlorirung von Chloräthyl und die Bromirung von Bromäthyl ergeben hatten, lag die Vermuthung nahe, dass auch die

Bromirung des Chloräthyls

durchaus anders verlaufen würde, als bisher angenommen wurde.

In der That haben wir bei diesen Versuchen wieder andere, auch nach den bereits gemachten Erfahrungen für uns gänzlich unerwartete Resultate erhalten.

Die Chlorirung des Bromäthyls ist von Denzel¹⁾ untersucht worden, welcher unter Leitung Städel's und daher unter ähnlichen Versuchsbedingungen arbeitete, wie Städel sie bei der Chlorirung des Chloräthyls angewandt. Er schmolz flüssiges Chloräthyl und Brom in ein Rohr ein und überliess dies während der Sommermonate den directen Sonnenstrahlen auf dem flachen Dache des Laboratoriums. Das Product war dann ein Gemisch substituierter Aethane der Formeln C_2H_4ClBr , $C_2H_3ClBr_2$, $C_2H_2ClBr_3$, C_2HClBr_4 , aus welchen er unter anderen einen Körper der Formel $CH_3 \cdot CHCl \cdot Br$ isolirte.

¹⁾ Ann. d. Chem. 195, 189.

Die Reaction nimmt hier genau denselben unglatten Verlauf, wie bei den früheren Versuchen der Chlorirung von Chloräthyl und der Bromirung von Bromäthyl.

Wir erwärmten äquivalente Mengen flüssiges Chloräthyl und Brom mit Eisendraht im Wasserbade im zugeschmolzenen Rohre. Nach einigen Stunden war die Reaction beendet und das Rohr öffnete sich unter starker Bromwasserstoffentwicklung. Beim Fractioniren zeigte sich, dass Bromäthyl, vor Allem aber eine sehr grosse Menge von reinem Aethylenbromid entstanden war, welches constant bei 131° siedete und in Eis sofort erstarrte. Nach mehrfachem Fractioniren erhielten wir:

38° ($C_2H_5 \cdot Br$)	12 g
90— 110°	3 g
110— 120°	3 g
120— 25°	5 g
125— 31°	5 g
131° ($CH_2Br \cdot CH_2 \cdot Br$)	55 g

Demnach verwandelt sich das Chloräthyl bei Gegenwart von Eisen und Brom zuerst in Bromäthyl, welches dann in normaler Weise weiter substituirt wird. Die Anlagerung zweier Halogenatome an dasselbe Kohlenstoffatom findet also auch bei diesem Versuche nicht statt, wenn nicht unter Bedingungen gearbeitet wird, welche, statt zu einer Monosubstitution, zur Bildung zahlreicher höher substituirt Körper führen. —

Zur Kenntniss der Bihalogenderivate des Butans.

In der Arbeit von V. Meyer und Franz Müller wurden in eingehender Weise die Methyl- und Propyl-Verbindungen untersucht, bezüglich der Butanreihe ebenfalls eine umfassende Versuchsreihe ange stellt, welche indessen, da die zum Vergleich nöthigen Bihalogenverbindungen zum grossen Theile nicht bekannt oder nicht genügend erforscht waren, keine endgültigen Schlüsse zu ziehen erlaubten. Wir haben daher einige Versuche angestellt um die nöthigen Ergänzungen herbeizuführen.

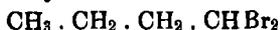
Bei der

Bromirung des normalen primären Butylbromides

erhielten V. Meyer und Franz Müller, statt des erwarteten Butylbromides, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ einen Körper vom Siedepunkte des Pseudobutylbromides, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$.

Den gleichen Körper erhielten sie, der Erwartung gemäss, auch aus dem secundären Butylbromid. Der Schluss, dass diesem Körper die angegebene Structur zukomme, konnte aber aus dem Siedepunkte

allein nicht gezogen werden, da das Butylenbromid unbekannt ist und möglicher, ja sogar wahrscheinlicher Weise den des Pseudobutylenbromides gleichen oder naheliegenden Siedepunkt haben könnte. Es war daher geboten, die Structur der erhaltenen Körper auf chemischem Wege zu ermitteln, bezw. nachzuweisen, dass das von uns erhaltene Bromid die Structur



besitze. Ein Weg hierzu ist im Folgenden geboten: Nach den Versuchen von Eltekoff¹⁾ geht das Pseudobutylenbromid beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser in Aethylmethylketon gemäss der Gleichung:

$$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HBr} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$$

über; Butylidenbromid sollte aber voraussichtlich bei dieser Behandlung Butylaldehyd liefern.

Es war daher nothwendig: einerseits das noch unbekanntes Butylidenbromid (bezw. das voraussichtlich leichter gewinnbare Butylidenchlorid) darzustellen, und zu zeigen, dass es mit Wasser und Bleioxyd Butylaldehyd giebt; andererseits das von V. Meyer und F. Müller durch Bromiren des Brombutyls erhaltene Dibromid mit dem Pseudobutylenbromid dadurch zu vergleichen, dass man es mittels Bleioxyd und Wasser in Aethylmethylketon überführte.

Die Darstellung des normalen Butylidenchlorides (1, 1-Dichlorbutans)

geschah durch Zutropfenlassen von normalem Butylaldehyd zu der berechneten Menge Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung. Nach dem Waschen, Trocknen und Fractioniren wurde ein völlig constant bei 113—115° siedendes Oel erhalten, dessen Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	55.38	55.90 pCt.

Dass dieser Körper wirklich Butylidenchlorid sei, wurde folgendermaassen erwiesen: Derselbe wurde nach der Vorschrift von Eltekoff mit Wasser und Bleioxyd auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt zeigte intensiven Aldehydgeruch. Er wurde destillirt und das Destillat mit feuchtem Silberoxyd 24 Stunden stehen gelassen, dann am Rückflusskühler gekocht.

Das erhaltene Silberbutyrat wurde durch Umsetzung mit der genau erforderlichen Menge Chlorcalcium in

normal-buttersaures Calcium

verwandelt, dessen gesättigte Lösung beim Erwärmen Krystalle ausschied und dadurch genügend identificirt war.

¹⁾ Beilstein, Handb. d. org. Chem. I, 197.

Um die entsprechenden Versuche mit dem Dibrombutan aus normalem Butylbromid vornehmen zu können, haben wir dies nach der Angabe von V. Meyer und Franz Müller nochmals dargestellt.

Reines normales primäres Butylbromid wurde mit der berechneten Menge Brom und etwas Eisendraht in einem, mit Rückflusskühler versehenen Kolben ganz kurze Zeit auf 70° erwärmt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einigen Stunden ist die Substitution beendet.

Das gewaschene und getrocknete Product ergab nach der Fractionirung:

100—103° (unverändertes C ₄ H ₉ Br)	13 g
103—130°	6 g
130—145°	1 g
145—156°	5 g
156—159° (CH ₃ . CH . Br . CH . Br . CH ₃)	30 g
159—170°	5 g
Rückstand	20 g

(Wie schon V. Meyer und Franz Müller betont, und wie sich wiederum bestätigt, verlaufen die Substitutionen in der Butanreihe weniger glatt, als in den niederen, zumal in der Aethanreihe.)

Das Bromid konnten wir sicher mit Pseudobutylbromid identificiren. Dasselbe wurde mit 1½ Molekülen Bleioxyd und 15 bis 20 Vol. Wasser, gemäss der Vorschrift von Eltekoff, einige Stunden im Rohre auf 150° erhitzt. In bekannter Weise wurde nun aus dem Einwirkungsproducte Aethylmethylketon isolirt.

Dasselbe wurde aus seiner wässrigen Lösung durch Potasche abgetrennt, besass den charakteristischen Geruch und Siedepunkt und erstarrte mit der käuflichen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron. Von dem isomeren Butylaldehyd, welcher scharf riecht und mit der käuflichen Lösung von saurem schwefligsaurem Salz keine krystallisirende Verbindung giebt, sich vielmehr klar auflöst, ist der Körper in jeder Hinsicht verschieden. — Die Analyse des Natriumbisulfidoppelsalzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
Na	14.0	13.8 pCt.

Es ist demnach gezeigt, dass in der That das durch Bromiren von Brombutyl erhaltene Product, welches identisch ist mit demjenigen, das das secundäre Brombutyl liefert, die Formel CH₃.CHBr . CHBr . CH₃ besitzt.

Was den Verlauf des Processes anbelangt, so kann darüber wohl kaum Zweifel bestehen.

Wie nach Kekulé und Schrötter das Brompropyl sich in Isopropylbromid verwandelt, so dürfte das normale Brombutyl während des Bromirungsprocesses zunächst in secundäres verwandelt werden; dies aber liefert, wie gezeigt, bei der Substitution Pseudobutylbromid (2.3-Dibrombutan).

Die Zahl der Versuche, welche durch die neuen Beobachtungen angeregt werden, ist gross. Es lässt sich z. B. mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass das Bromid



sich durch Brom und Eisen nicht weiter bromiren lassen, überhaupt einer glatten Substitution nicht zugänglich sein wird, im Gegensatz zu den isomeren Bromamyleu, welche mit grösster Leichtigkeit substituiert werden müssen. Bezügliche Versuche werden angestellt.

Auch die Bromirung gebromter Säuren und anderweit substituierter Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Eisen bedarf einer Untersuchung, welche den Gang des Processes kennen lehren und zumal ermitteln soll, ob der dirigirende Einfluss des Carboxyls oder des Halogens der überwiegende ist.

Ueber diese und andere Fragen werden hoffentlich bald Mittheilungen erfolgen können.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

491. Victor Meyer: Bemerkung über die Substitution aliphatischer Säuren.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

An die vorstehende Mittheilung von Petrenko-Kritschenko und mir möchte ich die folgende kurze Betrachtung knüpfen:

Zu der bisher gültig gewesenen Annahme, dass bei der Substitution gechlorter und gebromter Kohlenwasserstoffe der Aethanreihe das neu eintretende Halogenatom stets an das bereits mit Halogen beladene Kohlenstoffatom trete, hatten sich die Chemiker auf Grund der älteren Arbeiten über die Chlorirung des Chloräthyls u. s. w. leichter entschlossen, als man bei der inneren Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme hätte erwarten können, da man in jener Regelmässigkeit eine Analogie zu der zweifellos erwiesenen Thatsache erblickte, dass die aliphatischen Säuren bei der Halogenirung nur α -Derivate erzeugen.