

Es ergibt sich ferner, dass mehrfache Kohlenstoffbindung, bezw. die geringere Sättigung mit Wasserstoff, die Entzündlichkeit vermehrt:

C_2H_6	im Mittel . . .	616 ^o
C_2H_4	» » . . .	580 ^o
C_2H_2	» » . . .	511 ^o
C_3H_8	» » . . .	547 ^o
C_3H_6	» » . . .	504 ^o
C_4H_{10}	» » . . .	548 ^o
C_4H_8	» » . . .	543 ^o .

Im letzteren Falle ist indessen die Differenz so klein, dass zunächst die ausgesprochenen Regelmässigkeiten nur bis zur Propanreihe bewiesen worden sind.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

468. A. D. Herzfelder: Ueber das verschiedene Verhalten von Chlor und Brom bei der Substitution in der aliphatischen Reihe.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem berichtete ich (diese Berichte 26, 1257) über die Fortsetzung der von V. Meyer und Franz Müller veröffentlichten »Untersuchungen über Substitution in der aliphatischen Reihe«, welche ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer unternommen hatte, und welche zeigten, dass die von jenen Forschern aufgestellte Regel bezüglich der Chlorirung einer Einschränkung bedarf. Ich fand nämlich, dass das Propylenchlorid (1, 2-Dichlorpropan) bei der weiteren Chlorirung keine Spur von Trichlorhydrin erzeugt, sondern vielmehr ein Trichlorid liefert, welches 2 Chloratome an demselben Kohlenstoffatome enthält.

Es war dies der erste Fall einer Abweichung von jener durch V. Meyer, Fr. Müller und A. Kronstein in 15 Fällen bestätigten Regel, nach welcher bei glatter Substitution 2 Halogenatome niemals an dasselbe Kohlenstoffatom treten.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer habe ich diese interessante Erscheinung weiter verfolgt und bin nun dazu gelangt, für das geltende Gesetz einen bestimmten Ausdruck zu finden. Während nämlich alle Monochloride und -Bromide bei weiterer Einföhrung eines Chlor- oder Bromatoms Körper liefern, welche an demselben Kohlenstoffatom nur 1 Halogenatom enthalten, und während alle

Bromide, mögen sie nun wenig oder viel Bromatome enthalten, bei weiterem Bromiren immer Polybromide liefern, welche an einem Kohlenstoff nur ein Bromatom enthalten, verhält sich das Chlor nur bis zum Eintritte des zweiten Chloratoms ebenso. Vom Eintritte des dritten Chloratoms an verhalten sich Chlor und Brom gänzlich verschieden: von nun ab treten die neu eingeführten Chloratome in vielen der untersuchten Fälle gerade mit Vorliebe an Kohlenstoffatome, an welchen sich bereits Chlor befindet.

Nach diesem überraschenden Ergebniss unterwarf ich die Versuche von V. Meyer und Fr. Müller (Journ. f. prakt. Chem. 1892, 161) sowie diejenigen von Kronstein über Bromirung der Dibromide (diese Berichte 24, 4245) einer Wiederholung und fand dabei das von denselben angegebene Resultat vollkommen bestätigt. Ich glaube daher, dass das Substitutionsgesetz der aliphatischen Halogenverbindungen, soweit es aus den sehr zahlreichen, jetzt vorliegenden Beobachtungen sich ergibt, folgendermaassen zu formuliren ist:

Wird in ein Monohalogenid ein zweites Halogenatom eingeführt, so tritt dasselbe immer an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem bereits halogenirten benachbart ist. Bei weiterer Substitution gilt dies nur noch für das Brom, von welchem, soweit bisher erforscht, bei glatter Substitution niemals mehr als ein Atom an 1 Kohlenstoffatom gebracht werden kann. Bei der Einführung eines dritten Chloratoms tritt dies dagegen häufig an ein bereits mit Chlor verbundenes Kohlenstoffatom.

Bromide, welche an jedes Kohlenstoffatom bereits ein Brom gebunden halten, lassen sich glatt nicht weiter bromiren, Chloride nehmen noch weiteres Chlor auf. Ein normaler Kohlenwasserstoff nimmt bei der glatten Bromirung gerade so viel Brom auf, als er Kohlenstoffatome enthält:

Methan 1, Aethan 2, Propan 3 Bromatome; ferner, soweit die vorliegenden Versuche zu schliessen erlauben, Butan 4, Hexan 6, Heptan 7, Octan 8 Bromatome.

Das Verhalten der Chloride ist von dem der Bromide so vollständig verschieden, dass das symmetrische Trichlorpropan, das Trichlorhydrin, auch nicht aus einem einzigen der verschiedenen Dichlorpropane zu erhalten war.

Vom Propylenchlorid ausgehend, bekam ich ein Trichlorid, das noch eine Methylgruppe enthält; diese Methylgruppe ist durch Chlor so schwer anzugreifen, dass es nicht möglich war, nur in diese Gruppe ein Chloratom einzuführen, sondern es wurde stets gleich ein

Pentachlorpropan erhalten, welches vielleicht obige Methylgruppe immer noch unangegriffen enthält, wofür sein verhältnissmässig niedriger Siedepunkt (190—195°) spricht.

Im Allgemeinen wurde die Constitution der erhaltenen Chloride ermittelt durch Vergleich mit auf anderen Wegen erhaltenen Chloriden, sowie durch den Vergleich der Siedepunkte der Isomeren unter sich resp. mit ihren niederen Homologen. Folgende Resultate wurden erhalten:

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$	lieferte	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}_2$
2. $\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$	»	$\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \text{CHCl}_2$
3. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$	»	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}_2$
4. $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$	»	$\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$
5. $\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$	»	$\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}_2$
6. $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$	»	$\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$
7. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}_2$	»	Pentachlorpropan.

Experimenteller Theil.

Propylidenchlorid.

Propylidenchlorid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2)$, wurde dargestellt nach Reboul aus Propylaldehyd mittels Phosphorpentachlorid. Die Ausbeute ist eine sehr geringe. Das bei 85—87° siedende reine Product wurde in Chloroform gelöst und dazu Antimonpentachlorid zutropfen gelassen. Das Product wurde mit Wasserdampf destillirt. Durch langanhaltende fractionirte Destillation wurde ein bei 132° siedendes Oel erhalten. Dasselbe ist mit dem aus Propylchlorid erhaltenen Chlorpropylchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}_2$, welches in meiner vorigen Mittheilung beschrieben ist, identisch.

Analyse: Ber. Procente: Cl 72.22.

Gef. » » 71.88.

Trimethylenchlorid.

Zur Darstellung dieses Productes habe ich, auf Vorschlag von Hrn. Prof. V. Meyer, das käufliche Trimethylenbromid nach Keppler (Diss. Heidelberg, 1892, sowie diese Berichte 25, 1710) in Trimethylenjodid vom spec. Gew. 2.47 übergeführt und letzteres mit Wasser und der anderthalbfachen Menge frisch gefällten Chlorsilbers mehrere Tage am Rückflusskühler gekocht. Das so erhaltene Oel siedet unter Ausscheidung einer äusserst geringen Menge Jod constant bei 125°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 62.83.

Gef. » » 62.53.

Das Trimethylenchlorid wurde, da im Wasserbade keine Reaction eintrat, im Oelbade bei 120° mit einem Molekül Antimonpentachlorid behandelt. Die langsam verlaufende Reaction gab einen bei

145—150° siedenden Körper. Das erwartete Trichlorhydrin siedet bei 158°; der erhaltene Siedepunkt stimmt mit dem des Chlorpropylidenchlorids, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$, überein. Wenn auch das von mir erhaltene Oel noch nicht ganz constant siedete, so konnte ich mich doch überzeugen, dass es Trichlorhydrin nicht in nachweisbarer Menge enthält.

(Trimethylenbromid giebt unter ähnlichen Umständen — bei der Bromirung mit Brom und Eisendraht — Tribromhydrin.)

Analyse: Ber. Procente: Cl 72.22.
Gef. » » 71.99.

Propylenchlorid und Acetonchlorid.

Das Verhalten dieser beiden Chloride bei der weiteren Chlorirung habe ich bereits in meiner vorigen Abhandlung beschrieben und glaube nur noch bezüglich des gechlorten Acetonchlorids bemerken zu müssen, dass ich dasselbe niemals wieder aus verdünnter Lösung mit Antimonpentachlorid erhalten konnte. Dasselbe ist aber leicht darzustellen, wenn man Acetonchlorid mit Chlorgas sättigt und dann einen Tropfen Antimonpentachlorid zusetzt.

Das so erhaltene gechlorte Product, $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$, siedet bei 123°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 72.22.
Gef. » » 72.56.

Trichlorhydrin.

Trichlorhydrin, dessen Darstellung bisher als schwierig gilt, kann mit grosser Leichtigkeit und in kürzester Frist aus käuflichem Allylchlorid durch Einleiten von Chlor erhalten werden. Es kochte bei 157°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 72.22.
Gef. » » 71.92.

Trichlorhydrin wurde mit einem Molekül Antimonpentachlorid im Oelbade bei einer von 150—190° langsam gesteigerten Temperatur erhitzt. Das erhaltene Product gab ausser unverändertem Ausgangsmaterial einen bei 180° siedenden Körper, welcher sich bei der Analyse als ein reines Tetrachlorpropan erwies. Nach dem Siedepunkte zu schliessen, dürfte er mit einem von v. Romburgh (Bull. Soc. chim. Paris 36, 1553) erhaltenen Chloride von der Constitution, $\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}_2$, identisch sein.

Analyse: Ber. Procente: Cl 78.02.
Gef. » » 78.20.

Trichlorhydrin zeigt also ein gänzlich anderes Verhalten, als Tribromhydrin, welches sich bei glatter Bromirung nicht weiter substituiren lässt.

Gechlortes Acetonchlorid,

dargestellt aus Acetonchlorid nach der zuvor beschriebenen Methode, wurde mit einem Molekül Antimonpentachlorid im Wasserbade erwärmt.

Das erhaltene Product siedet constant bei 164° und erweist sich bei der Analyse als ein Tetrachlorpropan. Der Siedepunkt stimmt überein mit demjenigen des von Pfeffer (Ann. d. Chem. 135, 360) aus Epichlorhydrin erhaltenen, auch bei 164° siedenden α -Tetrachlorglycids, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 78.02.
Gef. » » 77.93.

Chlorpropylenchlorid,

erhalten aus Propylen- oder Propylidenchlorid, gab erst im Oelbade bei 150 — 160° eine Reaction mit Antimonchlorid, wobei sich nur ein bei 190 — 195° siedendes Pentachlorpropan bildete, welches durch fortgesetzte fractionirte Destillation vom Ausgangsmaterial zu trennen war.

Analyse: Ber. Procente: Cl 81.98.
Gef. » » 82.57.

Weitere Bromirung höherer Homologen.

Die Versuche von V. Meyer, Kronstein und Fr. Müller hatten gezeigt, dass das Brommethyl bei glatter Bromirung gar kein, das Aethylenbromid 1, die Propylbromide noch 2 weitere Bromatome aufnehmen, um die Verbindungen zu erzeugen, bei welchen an je einem Kohlenstoffatom ein Bromatom sich befindet. Eine ausführliche Untersuchung des Brommethyls und Aethylenbromids hatte gezeigt, dass — natürlich abgesehen von den Merf'schen durchgreifenden Bromirungen, welche stets zu Perbrommethan und Perbromäthan führen — eine weitere Substitution mittels Brom und Eisen nicht möglich ist. Es war daher mit Bestimmtheit vorauszusehen, dass auch Tribromhydrin nicht weiter bromirbar sein, und dass jeder normale Kohlenwasserstoff in dasjenige Bromid übergehen werde, welches ebenso viel Bromatome enthält, als er selbst Kohlenstoffatome zählt. Die folgende Untersuchung hat dies durchaus bestätigt. Zunächst wurde das

Tribromhydrin

im Gegensatze zu Trichlorhydrin als dem Aethylenbromid völlig analog erkannt. Es erwies sich einer weiteren, glatten Bromirung unzugänglich. Die Versuche über die bis zu Ende geführte, glatte Bromirung des normalen Hexans, Heptans und Octans führten zu den erwarteten Resultaten.

Hexabromhexan.

Zu 10 g normalem Hexan (aus Propyljodid — von Kahlbaum bezogen), welche sich mit einem spiralförmig zusammengedrehten Eisendraht in einem Kolben mit Rückflusskühler im Wasserbade befanden, wurden 63 g Brom langsam zufließen gelassen. Es entspricht dies 7 Molekülen Brom auf 1 Molekül Hexan.

Die Reaction, welche nur langsam eintritt, war in 8 Stunden beendet, wie an dem Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung zu erkennen war. Das erhaltene Oel war durch Wasserdampf nicht zu destilliren, wurde aber auf diese Weise von dem überschüssigen Brom und anderen flüchtigen Körpern befreit. Es wurde dann in Aether aufgenommen, filtrirt, wiederholt mit Natronlauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, endlich wurde der Aether abgedampft und das schwerflüssige Oel 24 Stunden im Vacuumexsiccator gelassen.

Analyse: Ber. Procente: Br 85.71.
Gef. » » 85.43.

Ein Pentabromhexan würde 83.16 pCt., ein Heptabromhexan 87.23 pCt. enthalten.

Da das Oel bisher nicht krystallisirte und eine Reinigung durch Destillation nicht möglich ist, so musste ich mich mit der beschriebenen Reinigung begnügen.

Heptabromheptan.

Aus dem käuflichen Heptylalkohol wurde durch Ueberführen desselben in das Monobromheptan und durch Behandlung dieses mit überschüssigem Brom ganz in der beschriebenen Weise das Heptabromheptan erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Br 85.76.
Gef. » » 85.26.

Ein Hexabromheptan würde 83.6 pCt., ein Octobromheptan 87.4 pCt. enthalten.

Octobromoctan.

Ganz conform dem Heptabromheptan wurde vom Octylalkohol ausgehend, das Octobromoctan erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Br 85.79.
Gef. » » 86.5.

Ein Heptabromoctan würde 84.0 pCt., ein Nonobromoctan 87.3 pCt. geben.

Die 3 im letzten Abschnitte beschriebenen Versuche können nicht wohl als abschliessende angesehen werden, da die Bromgehalte der entstehenden Körper nur sehr wenig von einander abweichen und die Eigenschaften der erhaltenen Substanzen eine Garantie, dass dieselben rein seien, nicht bieten. Es unterliegt vielmehr kaum einem

Zweifel, dass die Bromide bei langem Stehen erstarren und sich dann als umkrystallisirbar erweisen werden. Erst dann wird man völlig reine Producte erhalten, deren Untersuchung volle Garantie für die wirkliche Zusammensetzung bietet.

Bei der nahezu völligen Gleichheit der Zusammensetzung bedarf es aber noch eines anderen Beweises, dass die Bromide auch aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ohne Abspaltung von Kohlenstoff-Atomen entstanden sind. Dieser wird durch Reduction derselben zu den Kohlenwasserstoffen zu erhalten sein. — Bezügliche Versuche sollen nach den Herbstferien in Angriff genommen werden.

Allein auch schon jetzt zeigen die erhaltenen Resultate eine solche Uebereinstimmung mit der Theorie, dass an der Natur der erhaltenen Körper kaum gezweifelt werden kann.

Da nun in der That die Körper so viel Bromatome aufzunehmen scheinen, als sie Kohlenstoffatome enthalten, so darf angenommen werden, dass die Bromatome so geordnet sind, dass auf jedes Kohlenstoffatom nur eines derselben entfällt.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

469. Hugo Erdmann: Notiz über Darstellung und Eigenschaften des Kaliumcyanats.

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Jahre 1875 hat C. A. Bell¹⁾ zuerst empfohlen, die Methoden von Liebig²⁾ zur Darstellung von cyansaurem Kalium dadurch zu modificiren, dass man an Stelle des Braunsteins oder der Mennige Kaliumdichromat verwendet und die Oxydation des Blutlaugensalzes nicht in der Schmelzhitze, sondern bei niederer Temperatur unter Luftzutritt ausführt.

Das Verfahren von Bell ist ausserordentlich bequem. Kleinere Mengen von Cyanat kann man sich auf diese Weise sehr rasch und leicht bereiten, und das ist besonders wichtig bei einem Präparat, welches so wenig haltbar ist wie das Kaliumcyanat, und aus diesem Grunde zu jedesmaligem Gebrauche neu dargestellt werden muss. Ich habe daher

¹⁾ Chichester A. Bell, Chem. News **32**, 99. — In dem deutschen Referat des Fittica'schen Jahresberichtes (Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie f. 1875, 238) ist der Verfasser dieser Abhandlung, C. A. Bell, nur mit seinem Vornamen Chichester bezeichnet worden und dieses Versehen ist dann auch in das Handbuch von Beilstein übergegangen (Handbuch d. organischen Chemie, erste Aufl., Bd. I., 689; zweite Aufl., Bd. I., 1000).

²⁾ Ann. d. Chem. **38**, 108; **41**, 289; Clemm, daselbst **66**, 382.