

### 88. A. Herzfelder: Ein Beitrag zur Substitution in der aliphatischen Reihe.

(Eingegangen am 12. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zu einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich bereits darauf hingewiesen, dass die bei der Bromirung nach der V. Meyer'schen Methode aus Hexan, Heptan und Octan entstehenden Körper so nahe gleichviel Procente Brom enthalten, dass die Halogenbestimmung allein kein genügender Beweis für die Constitution derselben ist, und dass die Möglichkeit vorhanden ist, dass man in diesen Fällen stets denselben Körper, vielleicht unter Zerreissung der Kohlenstoffkette erhält.

Um die Frage endgiltig zu beantworten, habe ich Versuche angestellt, um die, diesen Körpern zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe zu regeneriren, welche zu dem gewünschten Ergebnisse geführt haben.

Die Bromide Hexabromhexan, Heptabromheptan und Octobromoctan wurden in der bereits früher<sup>1)</sup> beschriebenen Weise dargestellt. Dieselben wurden nun in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, und die kochende Lösung mit der zwei und einhalbfachen Menge Natrium behandelt. Wenn die Masse dickflüssig wurde, wurde stets etwas Alkohol zugesetzt, bis alles Natrium gelöst war. Das Product in Wasser gegossen gab eine nahezu klare Lösung, aus welcher mit Wasserdampf destillirt ein Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemisch resultirte. Durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser und erneuerte Wasserdampfdestillation, endlich durch Trocknen mit Potasche und fractionirte Destillation, wurden die Kohlenwasserstoffe erhalten.

Ungefähr die Hälfte des erhaltenen Oeles siedet richtig bei 71<sup>o</sup> resp. 100<sup>o</sup> und 128<sup>o</sup>. Die entsprechenden Siedepunkte sind nach Beilstein (Handbuch der org. Chemie) 69.4<sup>o</sup> resp. 98—100<sup>o</sup> und 125<sup>o</sup>. Das Auftreten höher siedender Kohlenwasserstoffe war zu erwarten, da ja die Behandlung der Bromide mit Natrium eine Synthese involvirt.

Die Dampfdichte nach dem Luftverdrängungsverfahren im Anilindampf ausgeführt, gab folgende Resultate:

	Hexan	Heptan	Octan
Gewicht	0.0286	0.0347	0.0340
Volumen	8.4	8.1	7.6
Barometerstand	759.5	759.5	759.5
Temperatur	15 <sup>o</sup>	13 <sup>o</sup>	13 <sup>o</sup>
Dichte	2.83	3.35	3.67
Moleculargewicht	81.8	96.8	106.5

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2437.

Das Moleculargewicht berechnet sich für Hexan zu 86, für Heptan zu 100, für Octan zu 114.

Da manchmal die erhaltenen Oele die Flamme grün färbten, wurden Halogenbestimmungen ausgeführt, welche gewöhnlich einen Bromgehalt unter 1 pCt. ergaben, entsprechend einer Verunreinigung durch circa 2 pCt Monobromid. Nur in einem Falle fand ich 3.92 pCt. Brom, welches durch eine nachträgliche Reduction nicht recht zu entfernen war.

Endlich wurde ein quantitativer Versuch mit Octan angestellt.

8 g Octylalkohol 10 Stunden mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 110° erhitzt, gaben 12 g Monobromid (berechnet 13.5 g). Diese 12 g wurden mit 80 g Brom (acht Molekülen) und 1 g Eisendraht in in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit eingeschlifftem Kühler 5 Stdn. am Wasserbade erhitzt, das überschüssige Brom abgedampft, und nach Abzug des gebildeten Bromeisens ( $\text{FeBr}_2$ ) erhielt ich 44 g Octobromoctan (berechnet 46.4 g). Dieser Körper mit 28 g Natrium reducirt und in der beschriebenen Weise gereinigt, gab 5.9 g Oel, wovon 2.7 g bei 128° siedeten (berechnet 6.7 g).

Ich glaube hiermit den Beweis erbracht zu haben, dass auch die höheren Glieder der aliphatischen Reihe sich gegen Brom entsprechend der Victor Meyer'schen Regel verhalten.

Versuche zur Ueberführung dieser Bromide in die entsprechenden mehrwerthigen Alkohole sind noch im Gange.

Laboratorium des University College, London.

### 89. A. Michaelis und G. Schroeter: Ueber das Phosphazobenzolchlorid und dessen Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Michaelis.)

In einer früheren Mittheilung ist von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit G. Schulze<sup>1)</sup> gezeigt worden, dass salzsaures Anilin leicht mit Phosphoroxychlorid reagirt, indem das Anilin-*n*-Oxychlorphosphin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHPOCl}_2$ , entsteht. In ähnlicher Weise reagirt auch Phosphortrichlorid mit salzsaurem Anilin, nur dass man hier bei weitem länger erhitzen muss, bis alles Anilinsalz in Lösung gegangen ist. Aus der erhaltenen klaren Flüssigkeit lässt sich durch Abdestilliren des überschüssigen Phosphortrichlorids im luftverdünnten Raum, wie unten näher angegeben, leicht eine feste, schön krystallisirende Verbindung erhalten, welcher der Analyse nach die Forme

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2937.