

### Zusammenfassung.

Als besonders interessant verdienen aus dem Charakterbilde dieser Klasse von Cellulosederivaten die folgenden Züge hervorgehoben zu werden:

1. Durch doppelte Bindung des  $\text{SO}_4$ -Restes mit dem Cellulose-complex entstehen neutrale Ester, in welchen der Schwefelsäurerest bemerkenswerthe Beständigkeit gegen alkalische Verseifungsmittel zeigt, aber gegen Wasser äusserst empfindlich ist;

2. An hygroskopischer Feuchtigkeit enthält die lufttrockne Substanz 8,0 pCt. Dies bedeutet eine wichtige Ausnahme von der allgemeinen Regel, die für andere Reihen von Cellulose-Estern gilt;

3. Die Löslichkeit von Cellulose-Estern in verdünntem Alkohol und von den Endgliedern der Reihe in Wasser;

4. Das Verbindungsverhältniss,  $4\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : \text{H}_2\text{SO}_4$ , ist ein neuer Beweis, dass sich die Cellulose bei ihren Reactionen wie ein Complex mit mindestens 24 Kohlenstoffatomen verhält.

Des weiteren bedeutet die von uns studirte Reaction ganz allgemein auch einen besonders überraschenden Beweis dafür, dass der Cellulose-Complex — selbst bei der Vereinigung mit einer zweibasischen Säure — sich seinen Charakter als homogene Verbindung unversehrt zu erhalten weiss; wenigstens konnte unter den oben beschriebenen Bedingungen kein Anzeichen dafür entdeckt werden, dass eine selective, molekulare Einwirkung stattfand oder eine Aufschliessung des ursprünglichen Cellulose-Aggregats eintrat.

Weitere Untersuchungen auf dem Gebiete der gemischten Cellulose Ester sind in Angriff genommen worden.

Zum Schlusse erlauben wir uns, dem Fürsten Henckel von Donnersmarck unsern besten Dank für seine rege Theilnahme und Unterstützung bei diesen Untersuchungen ergebenst auszudrücken.

London, 4 New Court, W.C.

### 322. Wilhelm Steinkopf und Wilhelm Frommel:

#### Ueber die Darstellung von Brommethyl.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 17. April 1905.)

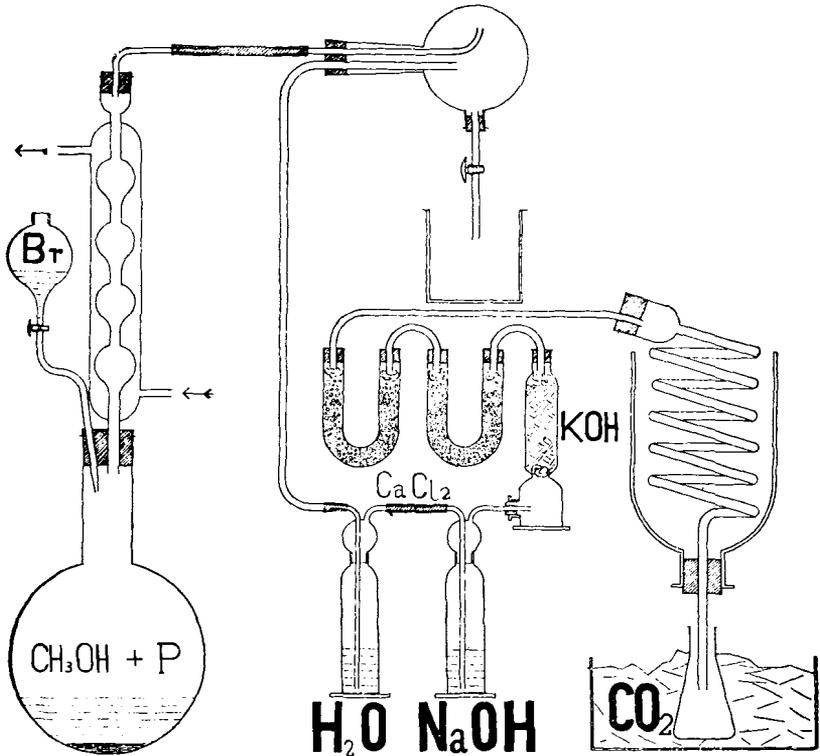
Abgesehen von Bunsen<sup>1)</sup>, der Brommethyl als Nebenproduct beim Erhitzen von basischem Kakodylsuperbromid erhielt, haben Pierre<sup>2)</sup> und Merrill<sup>3)</sup> Verfahren zur Darstellung von Methylbromid ausgearbeitet, die indessen langwierig und umständlich sind und keine

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 46, 44 [1843].    <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [3] 15, 373 [1845].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 18, 293 [1878].

guten Ausbeuten liefern. Da wir grössere Mengen Brommethyls benötigten, haben wir nebenstehenden Apparat zusammengestellt, der es uns ermöglicht, innerhalb weniger Stunden beliebige Mengen eines chemisch reinen Productes darzustellen.

In einen Rundkolben, der mittels eines doppelt durchbohrten Stopfens mit einem Tropftrichter und einem gut wirkenden Rückflusskühler versehen ist, werden 200 g Methylalkohol und 40 g rother

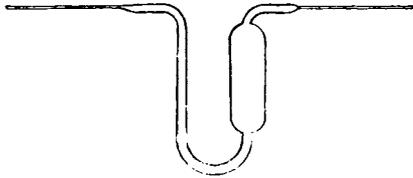


Phosphor gegeben. Aus dem Tropftrichter lässt man, zunächst unter kräftigem Umschütteln, langsam 200 g Brom zu der Alkohol-Phosphor-Mischung fliessen. Um das Schütteln bewerkstelligen zu können, ist der Kühler mit den entfernteren Theilen des Apparates mit Hilfe eines dickwandigen Schlauchstückes verbunden, das zum Schutze gegen Brom- und Bromwasserstoff-Dämpfe innen mit etwas Vaseline eingefettet wird. Sobald sich die Mischung durch die Bromzugabe auf etwa 70° erwärmt hat, tritt eine zu Anfang meist plötzlich und stossweise erfolgende Reaction ein, sodass Alkohol durch den Kühler mitgerissen wird. Um diesen zurückzuhalten, dient die mit Tubus und Hahn

versehene Vorlage, die andererseits auch den Zweck hat, ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeiten in den Reaktionskolben zu verhindern. Ist die Reaction einmal im Gange, so verläuft sie ohne Schütteln völlig gleichmässig. Der verdampfende Alkohol wird durch den Rückflusskühler zum Kolben zurückgeführt. Das entweichende Gemisch von Brommethyl, Bromwasserstoff und mitgerissenem Brom passirt zunächst Waschflaschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge, wo Bromwasserstoff und Brom fast vollständig abgegeben werden, sodann zum Zwecke vollständiger Reinigung und Entfernung der Feuchtigkeit einen Trockenthurm mit festem Kali und zwei U-Röhren mit Chlorcalcium. Das reine Brommethyl wird dann in einem mit einer Eis Kochsalz-Kältemischung umgebenen Schlangenkühler verdichtet und in einem mit fester Kohlensäure gekühlten KÖlbchen aufgefangen.

Die Gasblasen dürfen die Waschflüssigkeiten in ziemlich schnellem Tempo durchstreichen. Es wurden auf diese Weise in  $1\frac{3}{4}$  Stunden 106 g völlig klares, farbloses Brommethyl erhalten.

Die zur Prüfung der Reinheit der Substanz ausgeführte Elementaranalyse wurde in der Weise ausgeführt, dass das in nebenstehender Figur abgebildete Gefässchen nach seiner Tarirung mit Brommethyl



beschickt, an beiden Seiten zugeschmolzen und wieder gewogen wurde. Durch Patentschlauch wurde die eine Capillare mit dem Verbrennungsrohr, die andere mit dem Trockenapparate für die Luftzuleitung verbunden. Das Gefässchen wurde durch Eiswasser gekühlt, dann die erste Capillare im Schlauche abgebrochen und durch allmähliches Erwärmen des Wassers das Brommethyl langsam vergast. Zum Schluss wurde auch die andere Capillare abgebrochen und durch einen Luftstrom der Rest des Brommethyls in das Verbrennungsrohr gebracht.

0.6727 g Sbst.: 0.3098 g CO<sub>2</sub>, 0.1949 g H<sub>2</sub>O. — 0.1562 g Sbst.: 0.3098 g AgBr.

Ber. C 12.63, H 3.16, Br 84.22.

Gef. » 12.56, » 3.22, » 84.39.

Da sich in der Literatur die verschiedensten Angaben über den Siedepunkt des Brommethyls finden — Bunsen<sup>1)</sup> giebt ihn als einige

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 46, 44 [1843].

Grade unter  $17^{\circ}$  liegend, Merrill<sup>1)</sup> zu  $4.5-5.5^{\circ}$  und Pierre<sup>2)</sup>, sowie Pierre und Puchot<sup>3)</sup> zu  $13^{\circ}$  an —, haben wir denselben nachgeprüft. Nach unseren Beobachtungen beruhen die Angaben höherer Siedepunkte nicht auf der Anwesenheit von Wasser, wie Merrill<sup>1)</sup> behauptet, sondern auf fehlerhafter Versuchsanordnung. Denn wenn wir Brommethyl aus einem gewöhnlichen Fractionirkölbchen destillirten, in welchem sich die Thermometerkugel einige Centimeter über der Flüssigkeit befand, erhielten wir ebenfalls Werthe von  $13-17^{\circ}$ . Wurde aber das ganze Destillirgefäss in Wasser von  $6^{\circ}$  gebracht, sodass sich der Dampf nicht an der umgebenden Luft erwärmen konnte, so wurde stets ein constanter Siedepunkt von  $4.5^{\circ}$  bei 758 mm Druck beobachtet.

In einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether, in der das Brommethyl eine Temperatur von  $-84^{\circ}$  annahm, blieb es vollkommen flüssig und leicht beweglich. In flüssiger Luft erstarrte es zu einer weissen, krystallinen Masse.

### 323. J. W. Brühl und H. Schröder: Ueber die desmotrope Form der Körper vom Typus des Acetessigesters in homogenem Zustande und gelöst in neutralen Medien.

(Eingegangen am 1. Mai 1905.)

Inhalt: I. Desmotrope Formen der homogenen Acetessigesters und Camphocarbonsäureester und ihrer C-Alkylderivate. — II. Verhalten des in neutralen Medien gelösten Acetessigesters und Camphocarbonsäuremethyl-esters. — III. Ueber die chemischen Desmotropie-Diagnostica und insbesondere das Eisenchlorid.

L. Claisen spricht sich in einer Abhandlung über 1,3-Diketone bezüglich des Acetessigesters folgendermaassen aus: . . . »ich möchte nochmals betonen, dass die Frage nach der Constitution des *freien* Aethers durchaus zu trennen ist von der nach der Constitution seiner *Salze*. Ich habe . . . darauf hingewiesen, dass gemäss meiner Ansicht über den Vorgang bei der Acetessigätherbildung primär das Natriumsalz,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{CH} \cdot \text{COO} \text{C}_2 \text{H}_5$ , entstehen sollte; die Frage, ob dieses Salz als solches bestehen bleibt oder sich secundär in die andere Form umlagert, habe ich stets . . . als eine offene behandelt<sup>4)</sup>«.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 18, 293 [1878].

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [3] 15, 373 [1845].

<sup>3)</sup> Compt. rend. 75, 1442 [1872].

<sup>4)</sup> L. Claisen, Ann. d. Chem. 277, 163 [1893].