

vorhanden; 3.76 g Xylose waren also umgewandelt. Die Lösung wurde nun mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, um alles Sulfid in Sulfat überzuführen, von ausgeschiedenem Calciumsulfat abfiltriert und das Filtrat auf etwa 200 ccm eingengt. Darauf wurde mit CaCO_3 neutralisiert, weiter eingengt und die klare, stark dunkel gefärbte Lösung mit soviel Alkohol versetzt, daß die Mischung 70-proz. wurde. Wir erhielten so 4.8 g eines Calcium-Rohsalzes mit einem Aschen-Gehalt von 31.74% und 13.15% Ca. Aus dem alkohol. Filtrat wurden dann aus 90-proz. Alkohol weitere 0.4 g Calciumsalz erhalten mit 26.7% Asche und 11.7% Ca. Da die so gewonnenen Calciumsalze stark gefärbt waren, wurden sie in Wasser gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Um das Präparat weiter zu reinigen, wurde die berechnete Menge H_2SO_4 zugesetzt, das CaSO_4 durch Alkohol-Fällung entfernt und das Ganze mit BaCO_3 neutralisiert. Das Bariumsalz wurde mit Alkohol ausgefällt, wodurch 4.0 g eines völlig weißen Bariumsalzes erhalten wurden.

0.1624 g Subst.: 0.0805 g BaSO_4 .

$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 29.34. Gef. Ba 29.17.

Zur näheren Identifizierung der gebildeten Säure versuchten wir, nach Bertrand die für Xylonsäure sehr charakteristischen Krystalle des Bromcadmium-Doppelsalzes darzustellen³⁾. Die mit der berechneten Menge Schwefelsäure freigemachte Säure wurde mit Cadmiumcarbonat in das Cadmiumsalz übergeführt und mit einer entsprechenden Menge Cadmiumbromid versetzt. Nach dem Einengen wurde etwas Alkohol zugesetzt und die Lösung der Krystallisation überlassen. Dabei wurden in sehr guter Ausbeute die wetzstein-förmigen (boot-förmigen) Krystalle des Doppelsalzes Cadmiumxylonat-Cadmiumbromid erhalten.

Neuberg hat gezeigt, daß die *l*-Xylonsäure mit Brucin ein krystallisierendes Salz liefert⁴⁾. Um dieses darzustellen, wurde die mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure in wäßriger Lösung bis zur alkalischen Reaktion mit Brucin erwärmt und dann durch Ausschütteln mit Chloroform von gelöstem freien Alkaloid befreit. Beim Einengen schied sich das Salz krystallinisch ab. Aus siedendem Alkohol bildeten sich zu Drusen vereinigte Nadeln. Schmp. 170–172°; Neuberg gibt 172–174° an.

In wäßriger Lösung: $[\alpha]_D^{20} = -37.37^\circ$ (C. Neuberg; -37.65°).

162. M. I. Uschakow und W. O. Tchistow: Über salzartige Eigenschaften der Halogene. Einwirkungsprodukte von Brom auf Silbersalze. (Mitgeteilt von N. D. Zelinsky.)

[Aus d. Zelinsky-Laboratorium für organ. Chemie d. Moskauer Staats-Universität.]

(Eingegangen am 28. Januar 1935.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ wurde von dem einen von uns gezeigt, daß in absol. Äthanol oder Methanol gelöstes metallisches Jod sich mit Silbernitrat in einer Ionen-Reaktion umsetzt, die durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann: $\text{J}_2 + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgJ} + \text{J} \cdot \text{NO}_3$; $2\text{J} \cdot \text{NO}_3 + \text{AgNO}_3 \rightleftharpoons \text{AgJ} + \text{J}(\text{NO}_3)_3$. Das erhaltene Jodtrinitrat läßt sich durch genügende Jodmengen wieder zum Mononitrat reduzieren: $\text{J}(\text{NO}_3)_3 + \text{J}_2 \rightarrow 3\text{J} \cdot \text{NO}_3$, und als komplexe Verbindung mit Pyridin von der Zusammensetzung

³⁾ Bertrand, Bull. Soc. chim. Paris [3] 5, 556 [1891].

⁴⁾ C. Neuberg, B. 35, 1473 [1902].

¹⁾ M. I. Uschakow, Journ. allgem. Chem. (russ.) 1 (63), 1258 [1931].

C_5H_5N , $J.NO_3$ isolieren. In einer folgenden Arbeit²⁾ wurde festgestellt, daß eine Lösung von Jodmononitrat in Methanol einer Alkoholyse unterliegt. Wir machten diese Beobachtung, als wir die Einwirkung von Äthylen und Cyclohexen untersuchten und aus den Reaktionsprodukten die Methyläther von Äthylen und Cyclohexen-jodhydrin isolieren konnten.

Es erschien sehr wahrscheinlich, daß Brom sich dem Jod analog verhalten würde, denn in einigen Lösungsmitteln besitzt es elektrische Leitfähigkeit und kann in Abwesenheit von Lösungsmitteln³⁾, sowie in Lösungen (z. B. von Chloräthyl und Äthyläther)⁴⁾ mit Silbersalzen in Umsetzungs-Reaktionen eintreten. Im letzteren Fall entstehen Verbindungen des einwertigen positiven Broms. Die von uns angestellten Versuche zeigten, daß beim Zusammenbringen einer Brom-Lösung in absol. Methanol mit Silbernitrat im gleichen Lösungsmittel augenblicklich Entfärbung eintritt und ein Niederschlag von Silberbromid gebildet wird. Die zur quantitativen Beurteilung der Reaktion durchgeführten Versuche (s. Beschreibung der Versuche) ließen feststellen, daß die gebildete Silberbromid-Menge infolge der reduzierenden Wirkung von Methanol sich mit der Zeit vergrößert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 angeführt:

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	Zeitdauer zwischen Fällung u. Filtration in Min.	Erhalten AgBr	Titer der anfänglich. Brom-Lösung 0.1-n. $Na_2S_2O_3$	Gefällt. Brom-Menge in %
1	5 Min.	0.2142	18.60	61.31
2	30	0.2254	18.54	67.74
3	120 „	0.2479	18.54	71.20
4	235 „	0.2629	18.60	75.25

Es läßt sich aus den angeführten Resultaten ersehen, daß beim unmittelbaren Zusammenwirken von Brom und Silbernitrat über 50% des in Arbeit genommenen Broms gefällt werden. Zum gleichen Schluß gelangt man, wenn der Brom-Gehalt in der Lösung nach der Reaktion mit Silbernitrat und sein Oxydations-Äquivalent (s. Beschreibung der Versuche) bestimmt werden. Diesbezügliche Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Es folgt aus diesen Versuchen, daß das Oxydations-Äquivalent der Lösung nach der Fällung mit Silbernitrat höher ist als zu erwarten war, wenn in der Lösung nur Verbindungen von einwertigem positiven Brom zurückgeblieben wären. Wir nehmen daher nach Analogie mit dem Jod an, daß außer den Verbindungen von einwertigem Brom auch solche von dreiwertigem gebildet werden. Aus diesen Tatsachen schließen wir, daß Brom mit Silbernitrat in Methanol-Lösung nach folgendem Schema reagiert:



²⁾ M. I. Usechakow, Journ. allgem. Chem. (russ.) **4**, 194 [1934].

³⁾ A. Borodin, A. **119**, 121 [1861].

⁴⁾ L. Birckenbach u. Mitarbeiter, B. **62**, 153, 2065, 2261 [1929], **63**, 2528 [1930], **65**, 1071 [1932], **66**, 1280 [1933].

Diese Reaktion verläuft zwischen Ionen infolge der elektrolytischen Dissoziation von Brom und Silbernitrat in Methanol.

Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	Zeitdauer vom Anfang des Versuchs bis zur Filtration in Min.	Nach Reduktion d. Lösung erhalten AgBr	Oxydations-Äquivalent ccm 0.1-n. Na ₂ S ₂ O ₃	Br ⁺⁺⁺ in % d. Gesamt-Menge von Br in d. Lösung
1	40 Min.	0.1150	15.60	24.3
2	40 „	0.1171	15.60	
3	75 „	0.1119	14.60	20.3
4	75 „	0.1123	14.50	
5	290 „	0.1071	11.86	3.9
6	290 „	0.1077	11.83	

Unsere Versuche, das Brom-nitrat aus seiner Lösung in Methanol zu isolieren, blieben erfolglos; wir gelangten aber zum Ziel, als wir Chloroform als Lösungsmittel nahmen und statt Silbernitrat dessen Verbindung mit Pyridin anwandten. Die Entfärbung von Brom und die Bildung von Silberbromid verlaufen unter diesen Bedingungen ebenso rasch wie in Methanol; aus der Lösung ließ sich die Verbindung Br.NO₃, 2Py isolieren. Sie ist sehr reaktionsfähig; bei der Einwirkung von Cyclohexen wird Bromnitrat an der Doppelbindung fixiert, und es bilden sich Nitrat-ester der Bromhydrine (Brom-nitrat zeigt also ein den Pseudohalogenen von Birckenbach analoges Verhalten).

Bei der Einwirkung von Brom auf die Pyridin-Komplexe des Silbernitrats in Chloroform-Lösung wird Bromtrinitrat augenscheinlich nicht gebildet. Durch Methanol wird das Bromnitrat alkoholytisch; es entsteht dabei Brommethylat: Br.NO₃ + CH₃.OH \rightleftharpoons HNO₃ + Br.O.CH₃.

Ferner wurde festgestellt, daß seine Lösung in der Mischung Chloroform-Methanol bei der Einwirkung von Cyclohexen außer dem Nitrat-ester noch den Methyläther des Cyclohexen-bromhydrins liefert.

Beim Zusammenwirken der Silbersalze von Carbonsäuren mit Brom entstehen Verbindungen des einwertigen positiven Broms; die Reaktion verläuft dabei bis zu Ende, wenn ein großer Überschuß an Silbersalzen zugegen ist. Augenscheinlich kann man die Notwendigkeit eines Überschusses dadurch erklären, daß molekuläre Verbindungen vom Typus (R.CO₂)₂Br . Ag gebildet werden, die nicht befähigt sind, mit den Brom-Molekülen zu reagieren, ähnlich wie es bei der Reaktion zwischen Jod und den Silbersalzen der Carbonsäuren der Fall ist⁵⁾. Man kann aber die Reaktion auch ohne einen großen Überschuß an Silbersalzen bis zu Ende führen, wenn man die entstandenen Verbindungen des positiven Broms von Zeit zu Zeit entfernt. Wir gelangten zum Ziel, indem wir abwechselnd Brom und Cyclohexen portionsweise in die Suspension der Silbersalze eintrugen. Wenn Pyridin-Komplexe der Silbersalze verwendet werden, kann man die Einwirkung von Brom auch ohne Überschuß an Silbersalzen in Gegenwart von Chloroform durchführen.

⁵⁾ H. Wieland u. F. G. Fischer, A. **446**, 49 [1926]; Simonini, Monatsh. Chem **14**, 81 [1893].

Wir verfolgten die Bildung von Verbindungen des einwertigen positiven Broms mit den Anionen der Carbonsäuren, indem wir Additionsprodukte mit Cyclohexen darstellten, wie es auch L. Birckenbach und seine Mitarbeiter⁶⁾ bei ihrem Studium der Reaktion zwischen Jod und Silbersalzen getan haben. Es bildeten sich bei der Addition die Ester des Cyclohexenbromhydrins.

Endlich ist noch interessant zu bemerken, daß auch Chlor analog dem Brom und Jod mit Silbersalzen unter Bildung von einwertigen positiven Chlorverbindungen reagiert. So bildete sich bei der Einwirkung von Chlor auf Silberbenzoat in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung Chlorbenzoat, das dann mit Cyclohexen den Benzoesäure-ester des Cyclohexenchlorhydrins lieferte.

Beschreibung der Versuche^{7) 8)}.

1) Zusammenwirken von Brom mit Silbernitrat in Methanol.

Etwa 0.8 g Brom (trocken) wurden in 50 ccm absol. Methanol gelöst und aus der erhaltenen Lösung 4 Proben zu je 10 ccm entnommen; 2 Proben dienten zur jodometrischen Bestimmung des Brom-Gehalts. Zu den beiden anderen wurden je 10 ccm einer bei 15—20° mit Silbernitrat gesättigten absol. Methanol-Lösung gegeben; nach einem bestimmten Zeitabschnitt wurde der entstandene Niederschlag auf einem Glasfilter abgenutscht, 4-mal mit Methanol, dann mit HNO₃-haltigem Wasser, schließlich mit destilliertem Wasser gewaschen, bei 120—130° getrocknet und gewogen. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 angeführt.

2) Bestimmung des Broms und seines Oxydations-Äquivalents nach der Fällung.

Etwa 1 g trocknes Brom wurde mit 60 ccm einer bei 15—20° gesättigten Silbernitrat-Lösung unter Zugabe von 1—1.5 g festem Silbernitrat gefällt. Nach einer bestimmten Zeit wurde der Niederschlag auf einem Glasfilter abgenutscht und aus dem Filtrat 4 Proben zu je 10 ccm entnommen; 2 Proben wurden in Kolben mit 20 ccm einer 5-proz. KJ-Lösung gebracht, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und das in Freiheit gesetzte Jod jodometrisch bestimmt. Die beiden anderen Proben wurden mit verd. wäßriger schwefliger Säure reduziert und das entstandene Silberbromid gravimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gegeben.

3) Darstellung von Br.NO₃, 2C₅H₅N.

3 g Silbernitrat wurden in 5 ccm Pyridin gelöst und 10 ccm Chloroform zugegeben. Die klare Lösung wurde auf 0° abgekühlt und allmählich mit einer Lösung von 3 g Brom in 10 ccm Chloroform vermischt. Das entstandene Silberbromid wurde auf einem Glasfilter abgenutscht und mit 5 ccm Chloroform gewaschen. In dem mit 10 ccm Petroläther verdünnten Filtrat

⁶⁾ L. Birckenbach u. Mitarbeiter, B. **64**, 961 [1931], **65**, 1339 [1032], **67**, 1420, 1729 [1934].

⁷⁾ Die Versuche wurden unter Teilnahme von Laborant M. Schloßberg durchgeführt.

⁸⁾ Alle gebrauchten Reagenzien, Lösungsmittel und Gefäße waren vollständig trocken, auch wurden während der Versuche alle Maßnahmen getroffen, um den Zutritt von Feuchtigkeit aus der Luft zu verhüten.

bildeten sich bei gutem Kühlen und Schütteln feine, etwas gefärbte Krystalle. Um einen größeren Niederschlag zu erzielen, wurden in die Lösung noch 100 ccm Petroläther gegeben. Darauf wurde filtriert, mit einer Mischung von 9 ccm Chloroform und 21 ccm Petroläther und schließlich mit reinem Petroläther bis zum Verschwinden der Färbung der Krystalle gewaschen. Nach 1-stdg. Stehen im Vakuum-Exsiccator wurden die Krystalle analysiert. In einer zugeschmolzenen Capillare schmilzt die Substanz bei 78—78.5°.

Brom-Bestimmung nach Volhard, nach vorangegangener Reduktion mit schwefliger Säure; Bestimmung des Oxydations-Äquivalents auf jodometrischem Wege. 1) 0.2693 g Sbst.: 20.35 ccm 0.1-n. AgNO₃, 11.65 ccm 0.1-n. KCNS. — 0.3432 g Sbst.: 20.35 ccm 0.1-n. AgNO₃, 9.20 ccm 0.1-n. KCNS. — 2) 0.2789 g Sbst.: 18.11 ccm 0.1-n. Na₂S₂O₃. — 0.2881 g Sbst.: 18.61 ccm 0.1-n. Na₂S₂O₃.

Br.NO₃, C₆H₅N. Ber. Br 26.64.

Gef. „, 25.82, 25.96 (nach Volhard), 25.95, 25.81 (nach d. Oxydat.-Äquiv.)

Es wurden 4.5 g = 80% d. Th. Substanz erhalten. Sie stellt ein weißes, krystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver dar, das in Wasser leicht löslich ist. Sie löst sich auch gut in Chloroform und Pyridin, ist aber in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff unlöslich.

4) Darstellung von C₆H₁₀(Br)(O.NO₂).

I) 30 g Silbernitrat wurden in 21 g Pyridin gelöst, 100 ccm Chloroform und dann unter gutem Kühlen 28 g Brom zugesetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit 50 ccm Chloroform gewaschen. Die so erhaltene Lösung des Bromnitrat-Pyridin-Komplexes wurde unter Rühren und Abkühlen bis auf — 25—30° in eine Lösung von 14.5 g Cyclohexen in 50 ccm Chloroform eingegossen. Das Reaktionsprodukt wurde mit verd. Schwefelsäure, Natriumcarbonat und Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Übertreiben des Lösungsmittels wurden bei der Destillation im Vakuum folgende Fraktionen erhalten: 1. Fraktion, Sdp. bis 126° bei 16 mm Druck: 3.5 g; 2. Fraktion, Sdp. 124—125° bei 15 mm: 16 g, Rest: 1.5 g. Die 2. Fraktion ist fast farblos, $n_D^{16} = 1.5061$; sie besteht aus dem Nitrat-ester des Cyclohexen-bromhydrins. Ausbeute 40% d. Th.

0.2537 g Sbst.: 0.2153 g AgBr. — 0.1560 g Sbst.: 0.1330 g AgBr.

C₆H₁₀O₃NBr. Ber. Br 35.71. Gef. Br. 36.11, 36.28 (nach Carius).

II) Aus 30 g Silbernitrat, 14 g Pyridin, 100 ccm Chloroform und 28 g Brom in 50 ccm Chloroform wurde unter Abkühlen auf — 25—30° und mechanischem Rühren eine Lösung von Bromnitrat hergestellt. Ohne das ausgefallene Silberbromid zu entfernen, wurde dem Reaktionsgemisch unter beständigem Kühlen eine Lösung von 14.5 g Cyclohexen in 25 ccm Chloroform zugefügt. Das Reaktionsprodukt wurde darauf mit verd. Schwefelsäure zur Entfernung des Pyridins gewaschen, vom Silberbromid abfiltriert und das Filtrat wie im vorangehenden Versuch behandelt. Bei der Destillation im Vakuum unter 12 mm Druck wurde eine Fraktion (23 g) vom Sdp. 114—115° isoliert; $n_D^{15} = 1.5088$. Ausbeute 58% d. Th.

5) Einwirkung von Bromnitrat auf Cyclohexen in Gegenwart von Pyridin und Methanol.

Aus 30 g AgNO₃, 21 g Pyridin, 150 ccm Chloroform und 28 g Brom wurde eine Lösung von Bromnitrat bereitet und vom Silberbromid getrennt. Nach

Abkühlen auf $-25-30^{\circ}$ wurden in diese Lösung 70 ccm absol. Methanol hineingegeben und das erhaltene Gemisch, immer unter Kühlen auf $-25-30^{\circ}$, in eine Lösung von 14.5 g Cyclohexen in 50 ccm Methanol eingegossen. Das Reaktionsprodukt wurde mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Es wurde eine Fraktion erhalten, die bei $125-126^{\circ}/15$ mm übergang und den Brechungskoeffizienten $n_D^{16} = 1.5125$ aufwies. Sie bestand hauptsächlich aus dem Nitrat-ester des Cyclohexen-bromhydrins. Ausbeute 4 g. Eine zweite Fraktion (5 g) siedete bei $79.5-81.5^{\circ}/12$ mm.

0.1732 g Sbst.: 0.1726 g AgBr. — 0.2082 g Sbst.: 0.2076 g AgBr.
 $C_7H_{13}OBr$. Ber. Br 41.42. Gef. Br 42.41, 42.42.

Diese Fraktion besteht zweifellos aus dem Methyläther des Cyclohexen-bromhydrins, der durch Dibrom-cyclohexan verunreinigt ist.

6) Darstellung von $C_6H_{10}(Br)(O.CO.C_6H_5)$.

Zu einer auf -10° abgekühlten Suspension von 11 g Silberbenzoat in 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde die Hälfte einer Lösung von 7.3 g Brom in 18 ccm Tetrachlorkohlenstoff und darauf die Hälfte einer anderen Lösung von 3.8 g Cyclohexen in 15 ccm des gleichen Lösungsmittels hinzugegeben. Nach 10—15 Min. wurde in derselben Reihenfolge der Rest beider Lösungen zugesetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Um die entstandene Benzoesäure zu entfernen, wurde das Filtrat mit Soda und Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Verjagen des Lösungsmittels erstarrte der Rest kristallin. Er wurde auf einem Tonteller abgepreßt und aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. $64-64.5^{\circ}$. Durch weiteres Umlösen wurde der Schmelzpunkt nicht verändert. Ausbeute 42% d. Th.

0.2669 g Sbst.: 0.1796 g AgBr.
 $C_{13}H_{16}O_2Br$. Ber. Br 28.69. Gef. Br 28.82.

7) Darstellung von $C_6H_{10}(Br)(O.CO.C_6H_4.NO_2)$.

Es wurden 34 g Silber-*m*-nitrobenzoat in 150 ccm Chloroform, 10 g Brom in 30 ccm Chloroform und 5.1 g Cyclohexen in 20 ccm Chloroform in Arbeit genommen. Die Brom- und Cyclohexen-Lösungen wurden in die Suspension des Silbersalzes, jede in 4 Portionen geteilt, unter Abkühlen auf $-10-15^{\circ}$ und mechanischem Rühren abwechselnd nacheinander eingetragen. Die Isolierung des gesuchten Reaktionsproduktes wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol stellte das Produkt ein weißes, kristallinisches Pulver vom Schmp. 81.5° dar. Ausbeute 44% d. Th.

0.1484 g Sbst.: 0.0842 g AgBr. — 0.1652 g Sbst.: 0.0942 g AgBr.
 $C_{13}H_{14}O_4NBr$. Ber. Br 24.36. Gef. Br 24.20, 24.26.

8) Darstellung von $C_6H_{10}(Br)(O.CO.CH_3)$.

In eine Suspension von 31.5 g Silberacetat in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Abkühlen auf -20° abwechselnd die Lösungen von 20 g Brom in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff und von 10.3 g Cyclohexen im selben Lösungsmittel, jede in 4 Portionen geteilt, allmählich eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde in der gleichen Weise wie oben aufgearbeitet,

und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum fraktioniert. Es wurde eine Fraktion vom Sdp. 108—111° bei 12 mm isoliert.

0.1638 g Sbst.: 0.1402 g AgBr. — 0.1150 g Sbst.: 0.0992 g AgBr.

$C_8H_{13}O_2Br$. Ber. Br 36.2. Gef. Br 36.70, 37.00.

Der etwas hohe Gehalt an Brom läßt sich durch eine Verunreinigung mit Dibrom-cyclohexan, dessen Sdp. dem des Acetat-esters vom Cyclohexenbromhydrin sehr nahe liegt, erklären. Ausbeute 32% d. Th.

9) Darstellung von $C_6H_{10}(Br)(O.CO.CH_2.CH_3)$.

Aus 28 g Silberpropionat, 12 g Pyridin, 100 ccm Chloroform und 24 g Brom in 25 ccm Chloroform wurde unter Abkühlen auf —25—30° Brompropionat dargestellt und, wie in Versuch 4 (Beispiel II) beschrieben, unter Innehalten derselben Temperatur eine Lösung von 12.3 g Cyclohexen in 25 ccm Chloroform eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde, wie dort angegeben, behandelt und ergab bei der fraktionierten Destillation eine Fraktion (17 g) vom Sdp. 126—128° bei 11 mm und $n_D^{21.5} = 1.4824$. Ausbeute 48% d. Th.

0.1862 g Sbst.: 0.1488 g AgBr. — 0.1744 g Sbst.: 0.1378 g AgBr.

$C_9H_{15}O_2Br$. Ber. Br 34.00. Gef. Br 34.01, 33.62.

10) Darstellung von $C_6H_{10}(Br)(O.CO.CH_2.CH_2.CH_3)$.

Aus 40 g Silber-*n*-butyrat, 16 g Pyridin, 150 ccm Chloroform und 32 g Brom in 25 ccm Chloroform wurde Brom-*n*-butyrat dargestellt und dann eine Lösung von 16.4 g Cyclohexen in 25 ccm Chloroform hinzugegeben. Die Reaktion und die Isolierung der Reaktionsprodukte wurde wie im vorangehenden Versuch durchgeführt. Es ließen sich bei der Fraktionierung 23.6 g (47.5% d. Th.) der gesuchten Verbindung (Sdp. 140° bei 10 mm und 145° bei 15 mm Druck; $n_D^{22} = 1.4799$) isolieren.

0.2006 g Sbst.: 0.1526 g AgBr. — 0.1954 g Sbst.: 0.1478 g AgBr.

$C_{10}H_{17}O_2Br$. Ber. Br 32.13. Gef. Br 32.36, 32.19.

11) Darstellung von $C_6H_{10}(Cl)(O.CO.C_6H_5)$.

In eine Suspension von 40 g Silberbenzoat in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Abkühlen auf —10° und mechanischem Rühren Lösungen von 10.6 g Chlor in 160 g Tetrachlorkohlenstoff und 12.3 g Cyclohexen in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff, in 4 Teile geteilt, abwechselnd eingetragen. Der Niederschlag wurde abgenutscht und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Zur Entfernung der Benzoesäure wurde das Filtrat mit Soda und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und nach dem Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Beim Stehen bildete sich in der Fraktion vom Sdp.₁₄ 169—195° ein krystalliner Niederschlag, der auf einem Tonteller abgepreßt und aus Methanol umkrystallisiert wurde. Schmp. 50.5—51.5°. Ausbeute 3 g.

0.2711 g Sbst.: 0.1608 g AgCl. — 0.2828 g Sbst.: 0.1724 g AgCl.

$C_{13}H_{15}O_2Cl$. Ber. Cl 14.87. Gef. Cl 14.87, 15.08.