Ueber die Einwirkung des Broms und des Bromwasserstoffs auf essigsaures Aethyl;

von J. M. Crafts *).

Die über die Einwirkung des Chlors auf das essigsaure Aethyl ausgeführten Untersuchungen haben eine gewisse Zahl chlorhaltiger Substitutionsproducte dieses Körpers kennen gelehrt; aber bisher war das erste Glied der Reihe, $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}\Theta_2$, nicht isolirt. Da es wahrscheinlich war, das Brom möge in derselben Weise wie das Chlor, aber weniger energisch auf das essigsaure Aethyl einwirken, so veranlafste mich Wurtz, auf 1 Mol. essigsaures Aethyl 2 Aeq. Brom einwirken zu lassen und so die Bromverbindung $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}\Theta_2$ darzustellen, welche dem in der Reihe der chlorhaltigen Derivate fehlenden Glied entspricht, um dann seine Einwirkung auf Aetzkali zu untersuchen. Es war fraglich, ob diese Einwirkung gemäß der ersten oder der zweiten von den beiden folgenden Gleichungen :

vor sich gehe; mit anderen Worten, ob das Brom einen Theil des Wasserstoffs in dem Radical Acetyl oder in dem Radical Aethyl ersetze.

Ich habe diese Frage nicht entscheiden können, weil die Einwirkung zwischen dem Brom und dem essigsauren Aethyl in anderer Weise, als zu vermuthen war, verläuft und kein

*) Compt. rend. LVI, 707.

Substitutionsproduct ergab; aber da die unter diesen Umständen vor sich gehende Zersetzung einiges Interesse vom theoretischen Gesichtspunkte aus bietet, so will ich hier die Resultate meiner Versuche mittheilen.

Das Brom löst sich im essigsauren Aethyl unter Freiwerden von Wärme, aber man bemerkt keine Entwicklung von Bromwasserstoffsäure und man kann das Gemische, bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Lichte, während mehreren Wochen sich selbst überlassen, ohne dafs sich eine erhebliche Menge eines oberhalb 60 bis 80° siedenden Körpers bildet. Eine alkalische Lösung entzieht das Brom dem Gemische und scheidet unverändertes essigsaures Aethyl ab.

Erhitzt man aber 1 Mol. essigsaures Aethyl mit 2 Aeq. Brom in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150°, so verschwindet die Farbe des Broms sofort; bei 106° zeigt sich die Entfärbung erst nach 12 bis 20 Stunden. Diese Einwirkung ist nicht von der Bildung einer beträchtlichen Menge Bromwasserstoffsäure begleitet und man bemerkt bei der Destillation des Röhreninhalts, dafs derselbe sich in eine gegen 40° siedende und eine andere oberhalb 200° siedende Flüssigkeit scheidet, welche letztere bei dem Erkalten grofsentheils zu einer Masse anscheinend rhomboëdrischer Krystalle erstarrt.

Aus der ersteren Flüssigkeit liefs sich leicht, durch Waschen mit Kalilösung, ein zwischen 38,5 und 39° siedender Körper isoliren, welcher die Eigenschaften des Bromäthyls besafs und bei der Analyse Zahlen ergab, die der Formel C_2H_5Br entsprechen. Der oberhalb 200° siedende krystallisirbare Körper besafs die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Bromessigsäure.

Die geringe Menge Flüssigkeit, welche zwischen 45° und 200° überging, enthielt aufser Bromäthyl und Bromessigsäure

auch Essigsäure; und der bei 0° nicht erstarrende Theil des oberhalb 200° übergehenden Destillats enthielt 67,70 pC. Brom, während die Bromessigsäure nur 57,6 pC. enthält, und bestand wohl ohne Zweifel aus einem Gemische von Bromessigsäure und Dibromessigsäure. Nimmt man auf die, offenbar secundäre Bildung der letzteren Producte keine Rücksicht, so läßt sich die Einwirkung des Broms auf das essigsaure Aethyl ausdrücken durch die Gleichung:

Es bleibt nur noch die Bildung der Essigsäure und der Dibromessigsäure zu erklären. Die einfachste Erklärung besteht in der Annahme, daß während der Zersetzung des essigsauren Aethyls das Brom durch Einwirkung auf einen Theil der Bromessigsäure eine gewisse Menge Dibromessigsäure entstehen läßt, deren Bildung von der von Bromwasserstoff begleitet ist, und daß die letztere auf einen Theil des essigsauren Aethyls einwirkt und Bromäthyl und Essigsäure entstehen läßt. Ein Versuch hat dargethan, daß die letztere Einwirkung bei dem Erhitzen von essigsaurem Aethyl mit Bromwasserstoffsäure wirklich statt hat.

Das essigsaure Aethyl absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur sein anderthalbfaches Gewicht an trockener Bromwasserstoffsäure. Diese Menge entspricht mehr als 1 Aeq. Bromwasserstoffsäure, und es genügt, die gesättigte Lösung eine halbe Stunde lang in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 100° zu erhitzen, um das essigsaure Aethyl vollständig zu Essigsäure und Bromäthyl zu zersetzen:

Die Zersetzung des essigsauren Aethyls durch das Brom und die Bromwasserstoffsäure entspricht ganz der in neuerer Zeit durch Gal untersuchten der wasserfreien Essigsäure.

Dieser Parallelismus giebt einen neuen Beweis ab für die Analogie, welche zwischen den Aethern und den wasserfreien Säuren besteht.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Bromacetyl und über die Tribromessigsäure;

von H. Gal *).

Darstellung des Bromacetyls. — Das gewöhnlich zur Darstellung dieser Verbindung angewendete Verfahren besteht darin, Phosphorbromid auf krystallisirbare Essigsäure einwirken zu lassen. Die Reaction geht vor sich gemäß der Formel :

Man sieht, dafs von 5 Aeq. Brom, die an dem Vorgang Theil nehmen, nur 1 in die Zusammensetzung des darzustellenden Körpers eingeht. Ausserdem ist die Darstellung des Phosphorbromids sehr mühsam, und die Trennung des Bromacetyls vom Phosphoroxybromid nicht immer vollständig. Nach verschiedenen Versuchen, ein neues Verfahren aufzufinden, bin ich bei dem folgenden als einem, das sehr gute Resultate giebt, stehen geblieben.

Ich bringe in eine Retorte 3 Aeq. krystallisirbare Essigsäure und 2 Aeq. rothen Phosphor, und giefse dann durch eine ausgezogene Glasröhre 6 Aeq. Brom zu. Die Einwirkung ist sehr lebhaft und die Entfärbung jedes Tropfen Broms erfolgt fast augenblicklich. Es entwickelt sich Bromwasser-

*) Compt. rend. LVI, 1257.