	Berechnet:	Gefunden:
H	4,54	4,80 %
C	36,36	35,55 „
N	10,60	9,89 „

Nach Abschluss dieser Versuche ist eine Mittheilung: „Ueber p-Xyloldisulfonsäure“ von Jesse H. Holmes erschienen.¹⁾ Die Angaben über diese Paraxyloldisulfonsäure stimmen wesentlich mit den meinigen überein. Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt nach Holmes bei 72°–74° und derjenige des Amids bei 294°, das Baryumsalz ist wasserfrei, dagegen habe ich 3 H₂O in diesem Salze gefunden. Die Angaben über die freie Säure und besonders über das Amid, das wegen seiner Schwerlöslichkeit sehr charakteristisch ist, sind durch meine Untersuchungen völlig bestätigt worden.

Lund, im Februar 1892.

Ueber die Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Chlor- α -Dibromhydrin, CH₂Br.CHCl.CH₂Br;

von

G. Gustavson.

Da sich bei der directen Einwirkung des Chlors auf Trimethylen Monochlortrimethylen immer in sehr untergeordneter Quantität bildet²⁾, so suchte ich nach einer anderen ergiebigeren Darstellungsmethode des letzteren. Mehrere Versuche über die Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf verschiedene Halogenverbindungen haben mir gezeigt, dass überhaupt Brom viel leichter als Chlor aus diesen Verbindungen eliminiert wird. Demgemäss habe ich Chlor- α -Dibromhydrin,

in dieser Richtung untersucht, um so möglicher Weise eine bequeme Darstellungsmethode des Monochlortrimethylens zu erzielen. Zu diesem Zweck wurde α -Dibromhydrin aus Glycerin, Brom und Phosphor dargestellt und der Einwirkung des Phosphorchlorids unterworfen. Aus 132 Grm. Dibromhydrin erhielt ich 120 Grm. Chlordibromhydrin, welches fast ausschliesslich bei 196°–199° (unter 765 Mm. Druck) siedete; nur wenige Gramm gingen bei 199°–202° über. Die Operation der Zersetzung des Chlordibromhydrins mittelst des Zinkstaubs und Alkohols war so eingerichtet, dass sie die gesonderte Aufnahme von flüchtigen und gasförmigen Reactionsprodukten

¹⁾ Ber. 24, 663.

²⁾ Dies. Journ. [2] 42, 495 u. 43, 396.

gestattete. Das Gefäss, in welchem die Reaction sich vollendete, wurde im Wasserbade bis zu 90° erwärmt, und das Gemisch von Chlordibromhydrin und wässrigem Alkohol zum Zinkstaub zugetröpfelt, sodass die flüchtigen Produkte sofort nach der eingetretenen Reaction in kalt gehaltener Vorlage sich sammelten. Diese Produkte wurden also auf diese Weise vor der weiteren Einwirkung des Zinkstaubs möglichst bewahrt. Um die vom Zinkstaub überdestillirende Flüssigkeit möglichst frei vom Alkohol zu bekommen, wurde letzterer nicht im Ueberschusse angewandt, sondern nur ein dem in die Reaction eingeführten Volum von Chlordibromhydrin gleiches Volum.

Als ich in der beschriebenen Weise 35 Grm. Chlordibromhydrin verarbeitete, erhielt ich ungefähr 1600 Ccm. Gas und 3 Grm. Oel, welche letztere Gewichtsmenge nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bestimmt wurde. Das Gas erwies sich als Propylen: beim Einleiten desselben in Brom wurden 11,4 Grm. Propylenbromid gebildet. Das Oel aber war nichts anderes, als Allylchlorid. Der charakteristische Geruch, Siedepunkt von 46° und die Eigenschaft, sich mit Brom energisch zu verbinden, liessen keinen Zweifel über die Natur desselben. Im Oel war keine bestimmbare Menge von Monochlortrimethylen enthalten; denn 1,19 Grm. Oel haben 2,55 Grm. Brom (theoretisch 2,66 Grm.) bis zum Eintreten der Färbung gefordert. Das resultirende Additionsprodukt siedete bei 195° — 200° . Die Bestimmung der Halogene im Reactionsrückstand (ZnBr_2 und ZnCl_2) hat gezeigt, dass in demselben fast die ganze Menge Brom (von 35 Grm. Chlordibromhydrin) sich fand (22,82 Grm. statt 23,67 Grm.); vom Chlor aber waren nur 3,843 Grm. statt 5,253 Grm. wieder zu finden. Die Differenz von 1,49 Grm. entspricht fast genau der Menge des gewonnenen Allylchlorids (3,03 Grm. statt 3 Grm.)

Die Thatsache der Entstehung von Allylchlorid statt des erwarteten Monochlortrimethylens reiht sich an viele andere an, denen zufolge aus α -Dibromhydrin und aus den ihnen entsprechenden Essigsäureestern durch Einwirkung von Natrium immer Allylalkohol, resp. Allylessigester, statt des erwarteten

Trimethylenalkohols (Cyclopropanol ¹⁾ $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH.OH}$ entstehen.²⁾

Ungeachtet vieler sehr eingehender Untersuchungen auf diesem

¹⁾ Nach der neuen Nomenclatur (Revue scientifique 1892, Nr. 20, 609). Ich glaube aber, dass es zweckmässiger wäre, die Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ mit geschlossenen Ketten Cyclopropenol, Cyclopentenol u. s. w. zu nennen. (Das ist deshalb nicht zulässig, weil die Silbe „en“ das Vorhandensein einer doppelten Bindung anzeigen soll. E. v. M.)

²⁾ Hübner u. Müller, Ann. Chem. 159, 168. Aschan, Ber. 23, 1831. Tarnoe, das. 24, 2670. Bigot, das. R. 451.

Gebiete, bleibt immer das Wesen des Processes unaufgeklärt. Es ist zu bemerken, dass der gegenwärtige Zustand der Frage nicht erlaubt, die vorübergehende Bildung von Cyclopropanol in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, weil diese Verbindung bis jetzt unbekannt ist — folglich auch ihre Eigenschaften. Da aber das Monochlortrimethylen schon dargestellt ist und einige seiner Eigenschaften bekannt sind, so bietet der von mir untersuchte Fall eben die Möglichkeit, von dieser Seite her auf den Process Licht zu werfen. Von den Eigenschaften des Monochlortrimethylens, welche für die Erklärung der zu besprechenden Reaction von Belang sein können, kann ich anführen, dass diese Verbindung beim Erhitzen mit Essigsäure und essigsäurem Kali in Allylessigester sich verwandelt; die Reaction vollzieht sich wahrscheinlich in zwei Phasen:

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff geht unter der Mitwirkung des essigsäuren Kalis vor sich. Weiter kann sich das Monochlortrimethylen ohne Erhitzen mit Schwefelsäure (sowie mit anderen Säuren) verbinden. Die nachherige Abspaltung aber der Elemente der Säure aus den entstandenen gesättigten Verbindungen können zu den Allylverbindungen führen. Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Chlordibromhydrin, in welchem Falle ZnCl_2 und ZnBr_2 sich bilden, sind mehrere Bedingungen gegeben, welche die Addition und nachherige Abspaltung der Säuren, deren Gegenwart durch die partielle Zersetzung der Halogenverbindungen des Zinkes sich erklärt, begünstigen. In diesem Falle kann z. B. aus Monochlortrimethylen und Chlorwasserstoff in erster Linie Trimethylenchlorid, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, entstehen, aus welchem unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Allylchlorid resultirt. Begreiflicher Weise aber schliessen diese Betrachtungen die Nothwendigkeit einer neuen und eingehenden Untersuchung über die Art der Isomerie von α - und β -Dibromhydrinen nicht aus.

Was aber die Entstehung von Propylen betrifft, so stellt die Entwicklung dieses Gases eine ziemlich allgemeine Erscheinung bei Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf mehrere Halogenglycerinabkömmlinge dar. So verwandelt sich Tribromhydrin unter diesen Bedingungen sehr leicht in Propylen. Wenn man aber die Operation in der Weise ausführt, dass man Zinkstaub portionenweise in ein bis 90° erwärmtes Gemisch

von Tribromhydrin und Alkohol (von 70 $\frac{0}{0}$) einträgt, so kann man gleichzeitig mit der Entwicklung von Propylen leicht kleine Quantitäten von Allylbromid im Destillate nachweisen. Dibromhydrin mit Zinkstaub und Alkohol von 70 $\frac{0}{0}$ auf 60 $^{\circ}$ erwärmt, giebt auch Propylen. Endlich Epibromhydrin zersetzt sich, obgleich weit schwieriger, unter obigen Bedingungen und liefert Propylen. Die angeführten und andere Thatsachen deuten darauf hin, dass die Einwirkung von Zink auf organische Halogenverbindungen nicht nur in der Wegnahme der Halogene besteht, sondern dass hier Reduction und wahrscheinlich auch vorübergehende Bildung von zinkorganischen Verbindungen stattfinden.

St. Petersburg, im Mai 1892.

Berichtigung zur Abhandlung „Ueber Nitro- β -naphtole“¹⁾;

von

F. Gaess.

Die in der genannten Abhandlung enthaltenen Formeln sind beim Druck insofern unrichtig wiedergegeben worden, als durchweg anstatt der im Manuscript enthaltenen doppelten Bindestriche zwischen den die Stellung der Substituenten bezeichneten Buchstaben einfache gesetzt wurden.

Nach der Constitution der als Ausgangsmaterial dienenden Nitronaphtoläthyläther kommen den beiden von mir beschriebenen Nitro- β -naphtolen die schematischen Formeln

zu; es handelt sich also um heteronucleare Naphtalinderivate und demgemäss müssen, da ich mich der Reverdin-Noelting'schen Bezeichnungsweise bediene, zwischen die die Stellung angehenden Buchstaben Doppelstriche gesetzt werden; es muss also heissen:

$\alpha_1 = \beta_1$ Nitronaphtol und nicht $\alpha_1 - \beta_1$ Nitronaphtol,
 $\beta = \beta_1$ „ „ „ „ $\beta - \beta_1$ „

Freiburg, im Juni 1892.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 45, 614.

²⁾ F. Reverdin u. E. Noelting, „Sur la constitution de la naph-taline et de ses dérivés.“