Ein Körper der Zusammensetzung $x(C_6 H_{12} O)$ verlangt 72 pCt. C, 12 pCt. H und 16 pCt. O.

Das krystallinische Acetat des Körpers, das ich bisjetzt ebenfalls noch nicht im ganz reinen Zustande erhalten konnte, schmilzt, wie das des schwerlöslichen, bei 57° .

Er nimmt, in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom zusammengebracht, nichts von letzterem auf.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert er eine Säure, die aus Alkohol in Warzen krystallisirte, bei 62° schmolz, und deren Barytsalz 15,9 pCt. Barium enthält.

(Es sei nebenbei bemerkt, dass ein Barytsalz der Formel:

15.72 pCt. Barium enthält.)

Da ich verhindert bin, diese Arbeit weiter fortzusetzen, habe ich mich entschlossen, meine Resultate, unvollkommen wie sie sind, zu veröffentlichen, um Denjenigen, die sich später mit der Untersuchung des Waxes zu beschäftigen gedenken, einige Fingerzeige zu geben.

Leiden, Universitätslaboratorium.

557. Fr. Kessel: Ueber das Verhalten des Mono- und Dibrom-essigsäureäthyläthers gegen wässriges Ammoniak.

(Eingegangen am 18. November.)

Im Laufe meiner Untersuchungen über gebromte Essigsäureäthyläther habe ich mich wiederholt bemüht, die als Zersetzungsprodukt derselben mit Alkohol entstehenden Aethyläther der Mono- und Dibrom-essigsäure, wo eine scharfe Trennung durch Destillation nicht möglich war, durch ihr Verhalten gegen wässriges Ammoniak als solche nachzuweisen.

Ich bemerke im voraus, dass mir dies nur für den Dibromessigsäureäthyläther, wenn er allein vorlag, oder wenn er den grössten Theil des Gemisches beider Aether ausmachte, vollständig gelungen ist.

Indessen ist das Verhalten der beiden Aether gegen wässriges Ammoniak ein so verschiedenes, dass es mir einer besonderen Erwähnung werth schien.

Die Amide der drei gechlorten Essigsäuren sind sämmtlich bekannt und lassen sich am einfachsten nach dem Verfahren Bischof-pink's¹⁾ durch längeres Stehen der betreffenden Aether mit wässrigem Ammoniak darstellen.

¹⁾ Diese Berichte VI, 731.

Von den analogen Bromverbindungen kennt man bis jetzt nur die Di- und Tribromverbindung; das Monobromacetamid ist, meines Wissens, bis jetzt noch nicht dargestellt. Dass sich dasselbe aber ebenfalls durch Behandlung des Aethers mit wässrigem Ammoniak darstellen lässt, dürfte aus dem Folgenden ersichtlich sein.

Das Dibromacetamid stellt Perkin¹⁾ durch Behandeln des von ihm erhaltenen Dibromessigsäureäthyläthers mit Ammoniak dar²⁾. Es ist jedoch aus Perkin's Abhandlung nicht ersichtlich, ob er Ammoniak als solches oder eine Lösung desselben zur Zersetzung des Aethers verwandte.

Ich habe gefunden, dass man das Dibromacetamid am schnellsten und in fast theoretischer Menge erhält, wenn man den Aether mit seinem 6 fachen Volumen 20 procentigen, wässrigen Ammoniaks so lange schüttelt, bis er sich unter schwacher Wärmeentwicklung in eine weisse, feste Masse verwandelt hat.

Die Operation erfordert bei 20—30 g Aether circa 10 Minuten Zeit. Die feste Masse hat man, nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser, nur aus Alkohol umzukrystallisiren, um sofort reines, bei 154° schmelzendes Dibromacetamid zu erhalten.

Eines der so aus Dibromessigäther erhaltenen Präparate gab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $\text{CHBr}_2 \dots \text{CONH}_2$
C	11.26 pCt.	11.06 pCt.
H	1.68 -	1.38 -
N	— -	6.45 -
Br	73.56 -	73.73 -
O	— -	7.37 -

Hat man Gemenge von Mono- und Dibromessigsäureäthyläther mit vorwiegendem Gehalte an letzterem ebenso behandelt, so erhält man ebenfalls Dibromacetamid. Demselben haften jedoch geringe Mengen eines bromärmeren Körpers (Monobromacetamid) so hartnäckig an, dass man erst nach 20—25 maligem Umkrystallisiren das Präparat von richtigem Schmelzpunkt und Bromgehalt erhält.

Monobromessigsäureäthyläther wird bei derselben Behandlung unter bedeutender Wärmeentwicklung zersetzt. Die Reaktionsprodukte bleiben hierbei vollständig gelöst.

Aus einer solchen Flüssigkeit konnte ich durch fractionirte Krystallisation über Schwefelsäure fast nur Bromammonium erhalten. Die letzten Mutterlaugen schienen etwas Monobromacetamid zu enthalten. Kühlt man jedoch während der Reaction das Gemenge ab und zu

¹⁾ Chem. quarterly soc. Journal XII, 1.

²⁾ Ausserdem ist das Dibromacetamid von versch. Forschern noch auf anderen Wegen erhalten.

auf 0° ab, dann werden nur geringe Mengen von Bromammonium gebildet, nach deren Entfernung man einen strahlighkrystallisirten Körper erhält, den man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol fast vollständig von den letzten Resten des Bromammoniums befreien kann. Der Körper schmolz bei 165° und enthielt 59.5 pCt. Br¹⁾; für CH₂Br---CONH₂ berechnen sich 57.97 pCt. Br. Das Monobromacetamid, das hier zweifelsohne in fast reinem Zustande vorlag, ist in Wasser leicht, schwerer in Alkohol, in Aether so gut als nicht löslich. Seine alkoholische Lösung wird durch Aether gefällt.

Auf dem Platinbleche erhitzt, giebt es Dämpfe von Bromammonium aus und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle.

Wird Monobromessigsäureäthyläther mit wässrigem Ammoniak im Wasserbade erwärmt, so gelingt es nicht, aus der erhaltenen Flüssigkeit das Amid zu isoliren. Man erhält statt dessen nur Bromammonium; in den Mutterlaugen lässt sich essigsäures Ammoniak nachweisen.

Leiden, Universitätslaboratorium.

558. N. Menschutkin: Ueber die Aetherification der secundären Alkohole.

(Eingegangen am 29. November.)

Ich hahe die Ehre, Berichtigungen, so wie einige Ergänzungen zu meiner Untersuchung über die Aetherification der secundären Alkohole vorzulegen. Die neuen Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten, in welche auch die richtig gefundenenen, älteren Versuche aufgenommen sind.

Bevor ich zur Besprechung der Resultate übergehe, möchte ich die Bemerkung machen, dass die neuen Versuche mit dem Isopropylmethylcarbinol, sowie mit dem Hexylmethylcarbinol zeigen, dass ihre Aetherification völlig normal verläuft. Es fällt somit der Grund eine Isomerisation dieser Alkohole anzunehmen, wie ich es früher gethan habe, weg.

Wenden wir uns zur Besprechung der Resultate, wobei, was die Bedeutung der angewandten Bezeichnungen betrifft, auf die frühere Abhandlung verwiesen werden muss.

1) Geschwindigkeit der Aetherification der secundären Alkohole. Zunächst wollen wir bei den gesättigten, secundären

¹⁾ Dass der Körper noch Spuren von Bromammonium enthalten musste, ergibt sich ausser aus dem gefundenen Bromgehalte noch daraus, dass nicht allen Kry stallen die Eigenschaft, bei 165° zu schmelzen, zukam. Manche erweichten nur theilweise bei dieser Temperatur.