263. Ossian Aschan: Ueber die Constitution des α -Dibromhydrins.

(Eingegangen am 23. Juni.)

Die Angaben, welche über die Dibromhydrine in der chemischen Literatur zu finden sind, geben keine sicheren Beweise für die Isomerie dieser beiden Körper. Was ihre Entstehung betrifft, so stellt man bekanntlich das α -Dibromhydrin durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Glycerin dar; hierbei kann aber ebensogut das unsymmetrische β -Dibromhydrin entstehen, weil man im Voraus nicht bestimmen kann, welche Hydroxyle durch Brom ersetzt werden. Dagegen ist die Constitution des β -Dibromhydrins schon durch seine Entstehung aus dem Allylalkohol sicher festgestellt. Was seine physikalischen Eigenschaften angeht, so sind die Angaben darüber so schwebend, dass auch in dieser Hinsicht keine Anhaltspunkte zur Entscheidung dieser Frage vorliegen. Für die α -Verbindung geben Berthelot und Luca¹⁾ den Siedepunkt 219°, Zolle²⁾ 214—220° an; das specifische Gewicht ist zu 2.11 bei 18° angegeben. Für β -Dibromhydrin haben Tollens und Münden³⁾ den Siedepunkt 212—214°, Weber⁴⁾ 219° gefunden; von dem letztgenannten Autor ist das specifische Gewicht zu 2.16 bei 0° angegeben worden. Selbst habe ich gefunden, dass jenes bei 212—214°, dieses bei 213—215° siedet; diese Siedepunkte sind zwar uncorrectirt, aber mit demselben Normal-Thermometer bestimmt. Hierdurch angeregt, habe ich einige Versuche zur endgültigen Klarlegung der Constitution des α -Dibromhydrins vorgenommen.

Bevor ich zur Beschreibung der Resultate dieser Untersuchung übergehe, will ich zu der früher⁵⁾ mitgetheilten Darstellung dieses Körpers, welche auf der Anwendung von Brom und Phosphor statt fertigen Phosphortribromids beruht, bemerken, dass man beim Arbeiten im grösseren Maassstabe rothen Phosphor anwenden muss, weil die gelbe Modification gefährliche Explosionen veranlassen kann. Die Entstehung ähnlicher explosiver Körper ist bekanntlich auch bei der Darstellung von Allyljodid aus Glycerin, Jod und gelbem Phosphor beobachtet worden, besonders wenn man grössere Substanzmengen verarbeitet. Ich wende deshalb nunmehr immer rothen Phosphor an, und zwar 25 g desselben auf 300 g Glycerin, welches sich in einem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 101, 69.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 96.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 224.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 84.

⁵⁾ Diese Berichte XXI, 2890.

400 ccm fassenden Erlenmeyer'schen Kolben befindet; zu der Mischung lasse ich nachher 350 g Brom durch einen Tropftrichter zeitweise und ganz allmählich zufließen, wobei die Masse mit dem Ausflussrohr des Trichters umgerührt wird. Wenn die untere Oeffnung desselben nahe an dem Boden des Gefässes gehalten wird, so wird aller Bromwasserstoff vollständig verschluckt. Weil die Operation wegen der starken Erhitzung zeitweise unterbrochen werden muss, verarbeitet man zur Zeitersparung zwei Portionen gleichzeitig; während das Brom in das eine Gefäss eingeführt wird, kühlt sich das zweite mittlerweile ab. Das Reactionsproduct wird nachher in der früher angegebenen Weise abgeschieden und gereinigt. Bei der Destillation darf man nicht mehr als 30—40 g auf einmal verarbeiten, weil sonst Zersetzung unter Bildung von Acrolein und Epibromhydrin oft eintritt. Aus 600 g Glycerin habe ich derart durchschnittlich 160 g reines α -Dibromhydrin erhalten.

Zuerst stellte ich zur Charakterisirung der beiden Dibromhydrine ihre Essigsäureester dar. Essigsäureanhydrid verhält sich äusserlich etwas verschieden zu den beiden Hydrinen. Während die Reaction beim Mischen gleicher Theile Anhydrid und α -Dibromhydrin sogleich unter Erwärmung eintritt, kann dasselbe bei der β -Verbindung nicht wahrgenommen werden. Nach einstündigem Erhitzen bei etwa 120° ist die Reaction indessen in beiden Fällen beendet, wonach die Ester durch fractionirte Destillation leicht gereinigt werden können.

Aceto(α)-Dibromhydrin siedet constant bei 227—228° und stellt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit schwach esterartigem Geruch dar, deren specifisches Gewicht 1.8248 bei 16° ist. Beim Stehen am Licht färbt es sich bald bräunlich. Analyse:

Ber. für $C_5H_8O_2Br_2$	Gefunden
Br 61.54	60.78 pCt.

Das Aceto(β)-Dibromhydrin gleicht der α -Verbindung gänzlich. Siedepunkt 227—228°; spec. Gew. 1.8281 bei 16°. Analyse:

Berechnet	Gefunden
Br 61.54	61.02 pCt.

Beim Mischen der Dibromhydrine (1 Mol.) mit kalter concentrirter Salpetersäure (2 Vol. vom spec. Gew. 1.5) lösen sich beide ohne nennenswerthe Erwärmung leicht auf. Nach einigen Minuten scheidet sich der Salpetersäureester der β -Verbindung ölig aus, während die Lösung, welche das α -Dibromhydrin enthält, keine Veränderung zeigt; nach 12 stündigem Stehen mit Wasser wird auch in diesem Falle ein Oel erhalten, welches jedoch nicht einheitlich ist, indem es stark nach den Oxydationsproducten des α -Dibromhydrins riecht und selbst im Vacuum beim Destilliren zersetzt wird. Dagegen lässt sich der Ester der β -Verbindung rein darstellen. Er siedet constant bei 106—107°

unter einem Druck von 26 mm und stellt ein schweres, dickflüssiges Oel dar. Analyse:

Ber. für $C_3H_5Br_2NO_3$	Gefunden
Br 60.83	60.49 pCt.

Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, liefert das Verhalten der beiden Dibromhydrine zum Essigsäureanhydrid und zu concentrirter Salpetersäure in der Kälte keine sicheren Anhaltspunkte zur Klarlegung ihrer Isomerie. Ich sah mich deshalb nach anderen Mitteln um, und entschloss mich, das Verhalten des α -Dibromhydrins zu Oxydationsmitteln zu studiren, und zwar die Einwirkung der Salpetersäure in der Wärme, weil Tollens und Münden früher ¹⁾ dieses Agens auf das β -Dibromhydrin angewandt hatten, wobei α - β -Dibrompropionsäure erhalten worden war. Wenn dem α -Dibromhydrin die gewöhnlich angenommene Constitution eines symmetrischen Dibromisopropylalkohols zukäme, so würde bei der Oxydation symmetrisches Dibromaceton oder dessen Oxydationsproducte entstehen.

Die Oxydation wurde ganz in derselben Weise vorgenommen, wie Tollens und Münden angeben. 50 g α -Dibromhydrin wurde in eine untubulirte Retorte eingeführt, deren Hals in eine wohl abgekühlte Vorlage ausmündete, 100 g Salpetersäure (1.48) zugemischt und der Apparat vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die bald eintretende starke Reaction vorüber war, wurde die Flüssigkeit solange im Wasserbade erhitzt, etwa 10 Stunden, bis nichts mehr überging. Die Vorlage enthält dann zwei ungefähr gleich grosse Schichten; unter der Salpetersäure befindet sich ein schweres, fast schwarzes Oel, welches abgehoben, in Aether aufgelöst und mit Sodälösung gewaschen wurde, bis keine sauren Körper mehr abgegeben wurden. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand näher untersucht. In der Retorte blieben nach der Oxydation einige Gramme einer öligen Flüssigkeit.

Der Rückstand der Aetherextraction stellte eine schwere, schwach gefärbte Flüssigkeit mit eigenthümlichem, scharfem Geruch dar, welche sehr flüchtig mit Wasserdampf und sogar mit den Dämpfen des Aethers war. Es schlugen die Versuche fehl, den Körper zu destilliren, weil er sich unter gewöhnlichem Druck bei 100° unter Abgabe brauner Dämpfe zersetzt; unter 17 mm geht er anscheinend unzersetzt bei 78 bis 79° über, das Destillat ist aber auch in diesem Falle etwas bräunlich gefärbt und auch nicht einheitlich, wie die Untersuchung ergeben hat. Eine Brombestimmung des destillirten Körpers ergab 55.49 pCt. Brom, was auffallend war, da das Dibromaceton 78.43 pCt. erfordert. Dies wurde jedoch dadurch erklärt, dass der Körper stickstoffhaltig war und auch übrigens ganz andere Eigenschaften als das

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 222.

Dibromaceton zeigte; so deutete seine Fähigkeit mit Alkalimetallen zu gut krystallisirten Verbindungen zusammenzutreten, auf eine Nitro-kohlenstoffverbindung.

Da die Kaliumverbindung des erhaltenen Körpers in kaltem Wasser schwer löslich war, wurde sie zur Reindarstellung desselben benutzt. Zu diesem Ende wurde das undestillirte Reactionsproduct in starkem Alkohol aufgelöst und eine absolut-alkoholische Kaliumhydratlösung unter Kühlung hinzugefügt, bis nichts mehr ausfiel. Der schwere, lichtgelbe Niederschlag wurde dann abfiltrirt, gut ausgewaschen und in wenig kochendem Wasser aufgelöst. Beim Erkalten schieden sich aus der dunkelgelben Flüssigkeit grosse, anscheinend rhombische Krystalle ab, welche in absolutem Alkohol unlöslich waren. Die Kaliumverbindung verpufft, wenn man sie rasch erhitzt, wird aber bei schwach gesteigerter Erwärmung bei etwa 200° ruhig zersetzt.

Analyse:

	Gefunden		Ber. für $\text{CKBr}(\text{NO}_2)_2$
K	17.81	17.73	17.50 pCt.
Br	35.63	—	35.87 »

Aus dieser Verbindung, welche ihrem Aeusseren nach chemisch rein erschien, wollte ich nachher den freien Nitrokörper darstellen, was jedoch nicht gelang, denn das Oel, welches mit verdünnten Säuren abgeschieden wurde, zersetzte sich langsam unter Gasentwicklung.

Wie aus obigen Analysen hervorgeht, enthält die salzartige Verbindung Kalium und Brom in denselben Verhältnissen, wie die Kaliumverbindung des Bromdinitromethans. Diese ist früher von Kachler und Spitzer¹⁾ bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Dibromcampher erhalten worden und genau untersucht. Die Eigenschaften des oben beschriebenen Körpers stimmen mit den Angaben der genannten Autoren vollkommen überein.

Dass hier wirklich ein Nitrokohlenstoff vorliegt, wird auch dadurch sehr wahrscheinlich, dass Chancel²⁾ gefunden hat, dass Ketone und secundäre Alkohole der Fettreihe, wenn sie mit starker Salpetersäure oxydirt werden, Dinitroderivate der Kohlenwasserstoffe geben; so wird beispielsweise Dinitroäthan aus Diäthylketon gebildet. Obwohl es dem genannten Autor nicht gelungen ist, das gewöhnliche Aceton in Dinitromethan zu verwandeln, so scheint die Reaction nach dem Obigen auch in diesem Falle vor sich zu gehen, wenn der gebromte Alkohol oder gebromtes Aceton vorliegt. Es hat sich wahr-

¹⁾ Monatshefte 4, 558.

²⁾ Diese Berichte X, 287; XV, 1495.

scheinlich bei der Oxydation in erster Linie Dibromaceton gebildet, welches später in das entsprechende Dinitromethan zerfällt.

Der in dem Destillationsgefässe nach erfolgter Oxydation gebliebene Rückstand wurde jetzt näher untersucht. Er wurde mit wenig Wasser versetzt, wobei eine kleine Menge eines indifferenten Oeles ungelöst blieb, die wässrige Schicht auf dem Wasserbade verdunstet und im Exsiccator getrocknet. Nach einigen Tagen erstarrte die Flüssigkeit krystallinisch; die Krystalle wurden gut ausgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. In dieser Weise wurde eine kleine Quantität, etwa 0.2 g, einer bromhaltigen Säure erhalten, welche bei 47° schmolz und an feuchter Luft zerfliesslich war. Eine Brombestimmung ergab Folgendes:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_3BrO_2$	Ber. für $C_3H_4Br_2O_3$
Br	55.92	57.59	68.97 pCt.

Obwohl die Eigenschaften der Säure und auch die Analyse¹⁾ darauf hindeuteten, dass Monobromessigsäure bei der Oxydation gebildet worden war, so war es für die Frage nach der Constitution des α -Dibromhydrins wichtig; diese Säure in ganz reinem Zustande darzustellen, um den Nachweis zu erbringen, dass wirklich Bromessigsäure und nicht etwa $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure, das Oxydationsproduct des β -Dibromhydrins, vorläge. Zu diesem Ende wurde eine neue Oxydation vorgenommen, die Reaction aber etwas früher abgebrochen. Es wurde jetzt etwa 1 g der reinen Säure erhalten, welche den Schmelzpunkt $48-49^{\circ}$ zeigte. Die Analyse des Silbersalzes, welches durch Füllen der wässrigen Lösung der Säure mit Silbernitrat erhalten worden war, ergab Folgendes:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_2BrO_2 Ag$
Ag	42.81 42.93	43.09 pCt.

Es war somit bewiesen, dass ausser Bromdinitromethan nur Monobromessigsäure, aber keine $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure bei der Oxydation des α -Dibromhydrins entsteht, und demnach kommt diesem die gewöhnlich angenommene Constitution des symmetrischen Dibromisopropylalkohols zu.

Zum Vergleich wurde noch die Oxydation des isomeren β -Dibromhydrins mit Salpetersäure, genau nach der Angabe von Tollens und Münden (l. c.) ausgeführt. Hierbei entstand sehr wenig (nur etwa 3 g) öliges Destillationsproducte, aber viel (ungefähr das gleiche Gewicht des angewandten Dibromhydrins) rückständige $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure, welche den Schmelzpunkt 64° und sonst alle Eigen-

¹⁾ Der Mindergehalt der Substanz an Brom beruht auf einer kleinen Beimengung von Oxalsäure, deren Anwesenheit leicht qualitativ nachzuweisen war.

schaften dieses Körpers zeigte. Wie oben erläutert worden ist, giebt das α -Dibromhydrin dagegen viel Destillat und wenig von der Monobromessigsäure.

Zum Schlusse will ich noch bemerken, dass reines, aus Epichlorhydrin dargestelltes α -Dichlorhydrin mit concentrirter Salpetersäure eine ganz ähnliche Zersetzung erleidet. Ich erhielt in diesem Falle ziemlich viel feste Monochloressigsäure (Siedepunkt 185—190°; Chlorgehalt 37.89; 38.00 pCt. statt berechnete 37.57 pCt.) und verhältnissmässig wenig von der Kaliumverbindung des Chlordinitromethans, welche der Bromverbindung äusserlich ganz ähnlich war. Sie bildet grosse, gelbe Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol leichter löslich sind, als das Bromdinitromethankalium.

Helsingfors, Laboratorium der Universität.

284. Ossian Aschan: Zur Geschichte der Umlagerungen in der Allylreihe.

(Eingegangen am 23. Juni.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurden unter Anderm einige Versuche erwähnt, welche die Synthese des Trimethylenalkohols durch die Einwirkung von metallischem Natrium auf α -Dibromhydrin bezweckten, die indessen nicht zum erwünschten Resultate führten; statt des Trimethylenalkohols entstand der isomere Allylalkohol.

Aehnliches haben frühere Versuche mit dem α -Dichlorhydrin ergeben. Hübner und Müller²⁾ erhielten bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf die ätherische Lösung des erwähnten Körpers Allylalkohol und Tornoë, der denselben Versuch sehr sorgfältig wiederholt hatte, konnte nur constatiren, dass Allylalkohol als hauptsächlichste Reactionsproduct auftritt. Zu der Zeit, als die Untersuchungen von Hübner und Müller ausgeführt wurden, waren geschlossene Kerne mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen noch nicht bekannt; die Entstehung des Allylalkohols wurde deshalb zu jener Zeit damit erklärt, dass ein dreiatomiger geschlossener Kern nicht existiren könnte, weshalb eine Umlagerung erfolgen musste. Seit der Entdeckung des Trimethylens durch Freund und Gustavson, welche diesen Körper als ein beständiges und wohl charakterisirtes Individuum

¹⁾ Acta Soc. Scient. Fenn. 1888.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 173.