Ueber die bromhaltigen Derivate des Essigsäure-Anhydrids;

von *H. Gal* *).

Alle bis jetzt gemachten Versuche, die brom- oder chlorhaltigen Derivate der Säure-Anhydride zu erhalten, sind fruchtlos gewesen; bekanntlich findet keine Substitution statt, wenn man das Brom direct z. B. auf Essigsäure-Anhydrid einwirken läßt, sondern diese Verbindung zersetzt sich unter Bildung eines Gemisches von Acetylbromür und Monobromessigsäure. Die folgende Formel giebt für diese Reaction einen Ausdruck :

Bei der Unmöglichkeit, eine directe Substitution zu bewirken, war also daran zu denken, wie man auf einem Umwege die bromhaltigen Derivate der Säure-Anhydride darstellen könne. Die Untersuchung dieser Derivate bot um so mehr Interesse, als man hoffen durfte, unter ihnen das erste Substitutionsglied zu finden, wodurch das Aequivalent der Säure-Anhydride in definitiver Weise festgestellt würde.

Das von Gerhardt für die Darstellung der Säure-Anhydride angegebene allgemeine Verfahren besteht darin, das Chlorür eines Säureradicals auf das entsprechende Kali- oder Natronsalz einwirken zu lassen; man begreift leicht, dafs bei Anwendung eines Chlorürs, in welchem bereits Wasserstoff durch Chlor substituirt ist, ein Anhydrid sich bilden wird, in welchem ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch dieselbe Anzahl von Aequivalenten Chlor ersetzt sein werden.

*) Compt. rend. LXXI, 272.

**) Vgl. diese Annalen CXXII, 374 und CXXV, 128.

Die hier mitzutheilenden Versuche beziehen sich nur auf das Essigsäure-Anhydrid, und bei der Schwierigkeit, die chlorhaltigen Derivate des Acetylchlorürs zu erhalten, habe ich mich der bromhaltigen Derivate desselben Radicals bedient.

Ich habe einfach-gebromtes Acetylbromür ($C_4H_5BrO_2, Br$) auf geschmolzenes und gepulvertes essigsäures Natron einwirken gelassen; das Gemische erhitzte sich und ich habe das Ganze der Destillation unterworfen; es ging eine Flüssigkeit über, welche nach der Rectification bei 137° ins Sieden kam; die Temperatur stieg allmählig bis zu 245° ; hier blieb sie stationär, und ich konnte eine Flüssigkeit aufsammeln, welche bei der Analyse Zahlen ergab, die der Formel des zweifach-gebromten Essigsäure-Anhydrids, $C_8H_4Br_2O_6$, entsprechen :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	18,4	18,0
Wasserstoff	1,5	1,8
Brom	61,5	61,3.

Die zwischen 137 und 250° siedende Flüssigkeit besteht grofsentheils auf Essigsäure-Anhydrid.

Die Bildung dieser Körper erklärt sich leicht : es ist nämlich wahrscheinlich, dafs bei der Einwirkung des einfach-gebromten Acetylbromürs auf das essigsäure Natron zuerst einfach-gebromtes Essigsäure-Anhydrid gemäfs der Gleichung :

entsteht und diese Verbindung sich unter dem Einflusse der Wärme in folgender Art umsetzt :

Das zweifach-gebromte Essigsäure-Anhydrid erstarrt noch nicht bei 0° . In Wasser gegossen sinkt es zu Boden und verschwindet dann allmählig unter Umwandlung zu Mono-

bromessigsäure. Man kann diese letztere Säure gut krystallisirt erhalten, indem man das zweifach-gebromte Anhydrid der feuchten Luft aussetzt. Die neue Verbindung löst sich in Alkohol unter Freiwerden von Wärme und Bildung von Monobromessigsäureäther.

Es begreift sich, dafs man bei Anwendung von zweifach- und von dreifach-gebromtem Acetylbromür das vierfach-gebromte Essigsäure-Anhydrid oder das Bibromessigsäure-Anhydrid und das sechsfach-gebromte Essigsäure-Anhydrid oder das Tribromessigsäure-Anhydrid erhalten würde. Ich habe nicht geglaubt, diese Untersuchungen weiter fortsetzen zu sollen, da ich bei dem Beginne derselben hauptsächlich die Absicht hatte, die Gewinnung der Verbindung

$$\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_2\text{BrO}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$$
 zu versuchen, welche sich wahrscheinlich bei der von mir beschriebenen Reaction bildet, aber welche sich leider unter der Einwirkung der Wärme in der von mir angegebenen Weise zersetzt.