

Auf die Bemerkung¹⁾ der Herren Fischer und Hepp, dass es nicht nöthig sei, die Temperatur von 250° zur Darstellung der Fluorindine anzuwenden, erwidern wir, dass diese Temperatur allerdings nöthig ist, wenn man die Darstellung durch Erhitzen im offenen Gefäss mit Benzoësäure als Lösungsmittel bewirkt, wie wir es beschrieben haben. Dass man niedrigere Temperaturen anwenden kann, falls man, wie es die genannten Forscher thun, unter hohem Druck in zugeschmolzenen Röhren operirt, bezweifeln wir keineswegs. Wir haben ferner²⁾ nicht behauptet, dass es unmöglich sei, Monophenylfluorindin unverändert aus Benzoäther umzukristallisiren, sondern nur, dass uns dieses nicht gelungen sei, was unserer Meinung nach nicht dasselbe ist.

Da die erwähnten Chemiker ihre frühere unrichtige Angabe, dass das Oxydationsproduct des Orthoaminodiphenylamins mit Orthophenyldiamin erhitzt Diphenylfluorindin liefere, neuerdings auf einen Druck- oder Schreibfehler zurückführen, uns aber bei dieser Gelegenheit den Vorwurf unaufmerksamen Lesens ihrer Abhandlung machen³⁾), so bitten wir den sich etwa dafür interessirenden Leser, einmal Berichte 28, Seite 295 nachzusehen und sich sein Urtheil über den Fall dadurch selbst zu bilden.

Genf, Universitätslaboratorium, Juni 1896.

326. Roland Scholl: Zur Darstellung des Bromcyans sowie des Mono- und Dibromnitromethans.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl).

Versuche zur Darstellung des wahren Nitroacetonitrils, über welche ich demnächst berichten werde, gaben Veranlassung zu dieser kleinen Arbeit.

1. Bromcyan.

Die von Langlois herrührende Vorschrift⁴⁾ zur Darstellung des Bromcyans — Eintragen von Brom in conc. Cyankaliumlösung — leidet an dem misslichen Uebelstande, dass sich beim Zutropfen des Broms selbst bei guter Eiskühlung in Folge der Einwirkung des gebildeten Bromcyans auf das Cyankalium schwarzbraune azulmartige Massen ausscheiden, welche den Endpunkt der Reaction verdunkeln und die Ausbeuten vermindern. Verwendet man berechnete Mengen Brom, so geht beim nachherigen Destilliren neben dem Bromcyan massenhaft Brom mit über; nimmt man zu wenig Brom, so

¹⁾ Diese Berichte 29, 1608. ²⁾ l. c. 1608 unten. ³⁾ l. c. 1607.

⁴⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 1, 384.

schäumt die Masse beim Destilliren stark auf und die Ausbente an Bromcyan kann auf Null herabgedrückt werden. Diese Uebelstände werden vermieden, wenn man Cyankalium und Brom in umgekehrter Reihenfolge zur Reaction bringt, also das Cyankalium in das Brom einträgt, so dass eine Einwirkung des gebildeten Bromcyans auf überschüssiges Cyankalium ausgeschlossen bleibt.

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 65 g «reinem» (96 bis 98prozentigem) Cyankalium in 120 g Wasser wird unter Eiskühlung und beständigem Schütteln in 150 g Brom, welches man mit wenig Wasser überschichtet, tropfenweise eingetragen. Trotzdem auch bei dieser Versuchsanordnung jeder zugesetzte Tropfen, besonders im Anfange, heftiges Zischen bewirkt, verläuft die Einwirkung ohne jede Ausscheidung brauner Substanzen quantitativ. Auch braucht man die Temperatur nicht ängstlich auf 0° zu halten, da selbst ein zeitweiliges Ansteigen bis 30° Reinheit und Ausbeute des Productes nicht beeinträchtigt. Gegen Ende der Reaction scheidet sich ein krystallinischer Körper in solcher Menge ab, dass die Flüssigkeit zu einem dicken Brei gesteht. Es ist dies wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Bromcyan mit Bromkalium, welche sich bei nachfolgendem Destilliren wieder spaltet. Ist das am Boden befindliche Brom verschwunden, was ziemlich genau mit dem Ende des Zusatzes der angegebenen Cyankaliummenge zusammenfällt, so fügt man noch einige Tropfen Cyankalium hinzu, bis die Bromfarbe der Lösung gerade in Gelb übergegangen ist, aber nicht mehr, da ein weiterer Zusatz Braunkärbung unter Bildung azulmähnlicher Massen bewirkt. Die ganze Reactionsmasse wird nun aus einer Retorte in einem auf 65 bis 70° erwärmt Wasserbade destillirt, wobei man aus den 156 g angewandten Broms gegen 90 g, d. h. 90 pCt. der berechneten Menge, noch feuchten Bromcyans in schneeweissen Nadeln erhält. Zum Trocknen kann es nochmals über Chlorcalcium destillirt werden.

Die Methode ist bequem und gestattet, das Bromcyan in beliebigen Mengen in chemisch reinem Zustande zu gewinnen.

2. Monobromnitromethan.

Tscherniak¹⁾, welchem wir die Kenntniß des Mono- und Dibromnitromethans verdanken, hat zur Darstellung dieser Körper die Natriumsalze des Nitro- und Monobromnitromethans bzw. deren wässrige Lösungen in die berechneten Mengen Brom eingetragen, welches er zur Mässigung der Reaction mit Eisstückchen versetzt hatte. Arbeitet man nach diesem Verfahren, so erhält man das Monobromnitromethan nach öfterem Fractioniren zwar rein, aber in ungenügenden Ausbeuten. Die Reindarstellung des Dibromnitromethans lässt sich dagegen auf diesem Wege nicht bewirken.

¹⁾ Ann. d. Chem. 180, 128 und 130.

Arbeitet man, wie ich im Folgenden ausführen werde, bei völligem Ausschluss von Wasser, um dadurch einer theilweisen Zersetzung der, namentlich in der bromirten Reihe gegen Wasser empfindlichen Natriumsalze vorzubeugen, so erhält man die genannten Körper leicht im Zustande völliger Reinheit und in bedeutend besseren Ausbeuten als nach dem Verfahren von Tscherniak. Zur Darstellung des Monobromnitromethans verfährt man folgendermaassen:

Das durch Vermischen der Lösungen von 10 g Nitromethan in 50 g absol. Alkohol und von 3.5 g Natrium in 70 g absol. Alkohol erhaltene, mit Aether gewaschene und getrocknete, Krystallalkohol enthaltende Natriumnitromethan wird auf Fliesspapier zu einem Pulver zerdrückt und nun allmäglich unter Eiskühlung in eine Lösung von 22 g Brom in 100 g Schwefelkohlenstoff eingetragen. Im Anfang ist jeder Zusatz von heftigem Zischen begleitet. Nach dem Eintragen des Salzes wird das ausgeschiedene Bromnatrium durch Wasserzusatz in Lösung gebracht, überschüssiges Brom durch wässrige schweflige Säure entfernt und die Schichten im Scheidetrichter getrennt. Das nach dem Abtreiben des Schwefelkohlenstoffs aus dem Wasserbade zurückbleibende Monobromnitromethan geht beim Destilliren nach einem geringen Vorlaufe sofort zwischen 145 bis 146° (uncorr.) über und zwar in einer Ausbeute von 60 g aus 55 g Nitromethan. Nach nochmaliger Destillation siedet es constant bei 146° unter 715 mm Druck (uncorr.), während Tscherniak als Siedepunkt des Monobromnitromethans 143 bis 144° angiebt.

3. Dibromnitromethan.

Die Darstellung des Dibromnitromethans ist Tscherniak erst »nach vielen vergeblichen Versuchen, die an der leichten Zersetbarkeit des Monobromnitromethankaliums scheiterten« gelungen. Die Reindarstellung des Körpers (Siedepunkt nach Tscherniak 155 bis 160°) lässt sich aber nach seinem Verfahren, wie ich mich überzeugt habe, selbst durch nachheriges achtmaliges Fractioniren im Vacuum nicht bewirken, was zu der Annahme führt, dass Tscherniak keine reine Substanz in Händen hatte, sondern ein Gemisch mit Mono- und Tribromnitromethan, dessen zufällige Zusammensetzung bei der Analyse zu den für Dibromnitromethan berechneten Zahlen führte.

Reines Dibromnitromethan erhält man dagegen leicht wieder bei völligem Ausschluss von Wasser. Das für die Reaction nötige Natriumsalz des Monobromnitromethans, welches Tscherniak in reiner fester Form unbekannt geblieben ist, kann durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Monobromnitromethan mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat leicht rein erhalten.

werden. Es bildet mit Aether gewaschen und über concentrirter Schwefelsäure getrocknet ein gelbes Pulver, welches beim Schlag mit dem Hammer und bei gelindem Erwärmen explodirt, sich aber in trockenem Zustande über concentrirter Schwefelsäure längere Zeit unverändert hält.

Zur Darstellung des Dibromnitromethans verfährt man folgendermaassen: 20 g Monobromnitromethan werden in 50 g Alkohol gelöst und mit 1.6 g Natrium in 32 g Alkohol versetzt. Das mit Aether gewaschene und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz wird nach vorsichtigem Zerdrücken der Brocken auf Fliesspapier unter Eiskühlung allmählich in eine Lösung von 9.2 g Brom in 50 g Schwefelkohlenstoff eingetragen. Das ausgeschiedene Bromnatrium wird sodann durch Wasserzusatz in Lösung gebracht, noch vorhandenes Brom durch wässrige schweflige Säure entfernt, die Schwefelkohlenstoffschicht abgezogen und das nach dem Abtreiben des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibende Oel im Vaenum fractionirt. Nach zweimaligem Fractioniren erhält man ein ganz reines Destillat von Dibromnitromethan vom Siedepunkt 58.5 bis 60° (uncorrig., Barom. 13 mm, Temperatur des Bades 75°).

Dibromnitromethan färbt die Haut roth. Seine Alkalosalze lassen sich wegen ihrer starken Löslichkeit in Alkohol nur mit grossen Verlusten erhalten. Das Natriumsalz fällt überhaupt nur aus ganz conc. alkohol. Lösung, leichter erfolgt die Darstellung des Kalisalzes, indem man 10 g Dibromnitromethan in 15 g absolutem Alkohol mit einer Lösung von 1.6 g Kalium in 15 g absol. Alkohol unter guter Eiskühlung rasch versetzt. Das Kalisalz fällt sofort in einer Ausbeute von 4.5 g aus, wird rasch abgesaugt und mit Aether gewaschen. Es bildet ein orangerotes Pulver, welches sich beim Erhitzen plötzlich, aber ohne Explosion, unter Hinterlassang von Bromkalium zersetzt. Seine alkoholische Lösung ist dunkelroth.

Es ist wohl anzunehmen, dass auch die Darstellung aller übrigen gebromten Nitrofettkörper zweckmässiger als nach dem bisher benutzten Verfahren auf dem hier beschriebenen Wege, also bei völligem Ausschluss von Wasser, vorgenommen werden dürfte.

Chem. Laboratorium der Tech. Hochschule Karlsruhe.
