

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 76.00, H 4.00, N 9.33.

Gef. » » 75.70, » 4.07, » 8.78.

Es lässt sich voraussehen, dass man durch Einführung weiterer Methylgruppen in das Molekül des Triphendioxazins zu noch leichter löslichen Producten wird gelangen können. Da die hier mitgetheilte Synthese die Darstellung beliebiger Derivate gestattet, so soll die Arbeit in der angedeuteten Richtung fortgesetzt werden.

Genf, Juli 1896. Universitäts-Laboratorium.

386. J. Tscherniac: Einige Bemerkungen zu der Abhandlung »Zur Darstellung des Bromcyans etc.« von Roland Scholl.

(Eingegangen am 5. August.)

Durch die unter obigem Titel erschienene Abhandlung¹⁾ sehe ich mich zu folgenden Bemerkungen gezwungen:

Die Methode, welche ich im Jahre 1874 für die Reindarstellung von Monobromderivaten primärer Nitrokörper ausgearbeitet habe, war aus gewissen Betrachtungen hervorgegangen, welche ich damals ausführlich dargelegt habe²⁾ und die zu dem Schlusse geführt hatten, dass zur Erzeugung der bromärmeren Monobromderivate ein Ueberschuss von Brom nothwendig sei. In ihrer praktischen Ausführung ist diese Methode dadurch gekennzeichnet, dass das Natriumsalz allmählich in das Brom hineingetragen wird, während früher die umgekehrte Reihenfolge üblich war. Jedoch sind auch andere Arbeitsweisen nicht ausgeschlossen. Das Wesentliche an meiner Methode bleibt aber das Princip: das Halogen dem Nitrosalz gegenüber in beständigem Ueberschuss zu halten. So lange dieses Princip beibehalten wird, bleibt die Methode bestehen, welche Aenderungen man auch in der praktischen Ausführung derselben einführen mag.

Dass Hrn. Scholl dieser Umstand entgangen ist, ist um so auffallender, als er bei der Beschreibung des von ihm empfohlenen Verfahrens zur Darstellung von Bromcyan, die Wichtigkeit der Reihenfolge, in welcher die Reagentien in Wirkung gebracht werden, wohl erkannt und ausgesprochen hat. Er äussert sich hierüber wie folgt:

»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«, mit anderen Worten also: wenn man das Princip zur Anwen-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1822.

²⁾ Diese Berichte 7, 916.

ung bringt, welches ich bei der Darstellung von Bromnitroderivaten aufgestellt habe. Wenn Hr. Scholl es auch nicht angiebt, stellt er jetzt doch das Bromcyan nach meinem alten Bromnitroverfahren dar.

Was die angeblichen Mängel dieses letzteren betrifft, so kann ich nur sagen, dass solche bei der Darstellung von Monobromnitroderivaten bis jetzt nicht beobachtet worden sind. Ich bedauere, Hrn. Scholl widersprechen zu müssen, aber die Reindarstellung des Monobromnitromethans nach der von mir empfohlenen Arbeitsweise ist durchaus nicht so mühsam und undankbar, wie er es haben will. Dasselbe gilt von den höheren Homologen, deren Reindarstellung von verschiedener Seite mit bestem Erfolg ausgeführt worden ist¹⁾.

Hr. Scholl lobt bei seiner Arbeitsweise die gute Ausbeute, da wie er meint, durch den völligen Ausschluss von Wasser die theilweise Zersetzung der Natriumsalze vermieden wird. Mit dieser Annahme steht aber die wirkliche Ausbeute an Monobromnitromethan, welche er selbst erhalten hat, wenig in Einklang, denn diese entspricht kaum der Hälfte der berechneten Menge.

Was das Dibromnitromethan betrifft, den einzigen Dibromnitrokörper von sauren Eigenschaften, so habe ich auf die Schwierigkeiten, welche die Reindarstellung desselben nach meiner Arbeitsweise bietet, gebührend aufmerksam gemacht. Wenn Hr. Scholl unter veränderten Bedingungen bessere Resultate erhält, so kann ich die von ihm empfohlene Arbeitsweise nur willkommen heissen. Die Annahme aber dass ich überhaupt kein Dibromnitromethan in Händen gehabt hätte, sondern ein Gemisch von Mono- und Tribromnitromethan, von dem zufälligen Bromgehalt des Dibromkörpers, kann man, bei den grundverschiedenen Eigenschaften der in Frage kommenden Körper, unmöglich ernst nehmen. Das Oel, welches ich seinerzeit als Dibromnitromethan angesprochen habe, siedete unter theilweiser Zersetzung bei 155—160° und war in Kali löslich. Irgendwie erhebliche Mengen von Mono- oder Tribromnitromethan konnte es also nicht enthalten haben.

Freiburg i. Br., Privatlaboratorium.

¹⁾ s. z. B. V. Meyer und Locher, diese Berichte 7, 1140; V. Meyer und Tscherniac, Ann. d. Chem. 180, 119; E. ter Meer, ebenda 180, 127; J. Züblin, diese Berichte 10, 2083, 2087.