

144. E. Sell und M. Salzmann: Ueber die Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat.

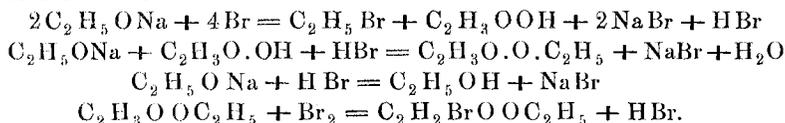
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CLXXXIX.)

Ueber die Einwirkung der Halogene auf Natriumäthylat liegen mehrere Arbeiten vor. Buttlerow¹⁾ erhielt bei der Einwirkung von Jod auf Natriumäthylat hauptsächlich Methylenjodid, Maly²⁾ beobachtete bei derselben Reaction das Auftreten von Jodoform, während er bei Anwendung von Chlor neben Aldehyd und Essigsäure hauptsächlich Aethylchlorid erhielt und angiebt, dass Brom in ähnlicher Weise wirke.

Es schien uns von Interesse, die Einwirkung des Broms auf Natriumäthylat näher zu studiren und sind wir zu dem Resultate gelangt, dass die Reaction, deren Endproducte nach den Verhältnissen wechseln, eine sehr complexe ist.

In einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte liessen wir Brom auf Natriumäthylat tropfen. Die Einwirkung ist sehr heftig. Jeder Tropfen wird mit zischendem Geräusch unter Erwärmung verschluckt, indem Bromwasserstoff entweicht. Zur Vollendung der Reaction wurde die Masse im Wasserbade digerirt bis sie farblos wurde, und dann im Oelbade destillirt und fractionirt.

Bei der Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat, Molecul für Molecul, bildet sich hauptsächlich Aethylbromid, Alkohol, Essigäther und eine nicht unbeträchtliche Menge von monobromessigsäurem Aether, sodass man den Vorgang durch folgende, zugleich verlaufende Reactionen erklären kann:



Anders verhält es sich, wenn man einen Ueberschuss von Brom anwendet.

Neben Ameisensäure, Essigsäure, Alkohol, monobromessigsäurem Aethyl erhielten wir als Hauptproduct eine schwere farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von süßlichem Geruch und Geschmack, deren Siedepunkt bei 150° lag und welche bei 0° zu einer Krystallmasse erstarrte.

Die Analyse ergab, dass dieselbe zweifach gebromtes Aethenbromid $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ war.

In diesem Falle bildet sich vielleicht zuerst Aethenbromid nach der Gleichung:

¹⁾ Buttlerow, Ann. Chem. Pharm. 107, 110.

²⁾ Maly, Jahresbericht 1864, 344.

$2C_2H_5ONa + 6Br = C_2H_4Br_2 + C_2H_4O_2 + 2NaBr + 2HBr$,
 das durch weitere Bromirung in den Körper $C_2H_2Br_4$ übergeht; das
 Auftreten der anderen Körper erklärt sich, wenn man die vorher
 erwähnten Reactionen ins Auge fasst.

Die von uns gemachten Beobachtungen machen es wahrscheinlich,
 dass man durch Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat die ganze
 Reihe der Bromsubstitutionsproducte des Aethans erhalten kann, wenn
 auch die Bedingungen, unter denen man ein bestimmtes Product erhält,
 bis jetzt nicht erforscht werden konnten.

145. Chichester A. Bell: Ueber die Einwirkung von Reductions- mitteln auf Nitrobenzanilid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXC.)

Aus den Versuchen von Prof. Hofmann¹⁾ weiss man, dass sich
 bei der Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Salze der aromati-
 schen Monamine mit Ameisensäure und Benzoëssäure und deren Ho-
 mologen eine Reihe von Diaminen bildet, in welchen Atomgruppen
 von der Formel C_nH_{2n-1} oder $C_{n+6}H_{2n+3}$ mit dem Werthe von
 3 Atomen Wasserstoff fungiren. Körper von ähnlicher Construction,
 in denen aber neben dreiwertigen auch zweiwertige Gruppen ent-
 halten sind, sind später im hiesigen Laboratorium von Hrn. Ho-
 brecker²⁾ auf ganz anderem Wege, nämlich durch Reduction der
 betreffenden Nitroamide erhalten worden. So liefert Toluidin und
 Essigsäure mit Phosphortrichlorid das Aethenylditoluyldiamin,
 die Reduction des nitrotoluylirten Acetamids das Aethenyltoluy-
 lendiamin



Hr. Hobrecker hat sich begnügt, die von ihm entdeckte Reaction
 auf Glieder der Ameisensäurereihe anzuwenden, und es lag die Frage
 nahe, ob sich mit der Benzoëssäure und ihren Homologen ähnliche
 Diamine würden erhalten lassen.

Was zunächst die Benzoëssäure anlangt, so waren bereits einige
 Verbindungen bekannt, welche für die Lösung dieser Frage verwen-
 det werden konnten. Ein nitrophenylirtes Benzamid ist bereits

¹⁾ Hofmann, Monatsberichte der Berl. Akademie 1865, 649.

²⁾ Hobrecker, Diese Berichte V, 920.