

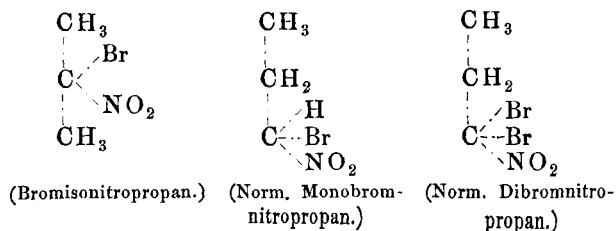
266. J. Tscherniak: Untersuchungen über die Substitution bei nitrirten Fettkörpern.

(Vierzehnte Mittheilung über die Nitroverbindungen der Fettreihe.)

(Eingegangen am 1. Juli.)

Zur Darstellung der Bromderivate nitrirter Fettkörper.

In einer früheren Mittheilung, die ich, in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. V. Meyer, der Gesellschaft machte¹⁾, beschrieben wir die theoretisch möglichen Bromderivate, die sich durch Substitution der metallhaltigen Nitrokörper der Propanreihe erhalten liessen und deren Zusammensetzung sich durch folgende Formeln erklären liess:

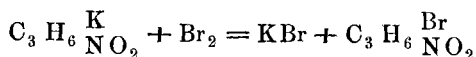


Wir haben dabei hervorgehoben, dass das Isonitropropan, als sekundärer Nitrokörper, bloss ein Bromderivat zu geben im Stande ist, während vom isomeren normalen Nitropropan 2 Bromderivate entstehen. Dieser Umstand ist für die Reindarstellung der betreffenden Körper von grosser Bedeutung. Das durch Bromirung des Kaliumisonitropropans entstehende Bromisonitropropan ist ohne Weiteres chemisch rein, wie sein constanter Siedepunkt und seine Analysen zeigten. Dagegen sind die beiden gleichzeitig entstehenden Mono- und Dibromnitropropan unter einander und mit regenerirtem Nitropropan gemengt, so dass eine Trennung derselben durch fractionirte Destillation höchst langwierig und mühsam ist. Diese Schwierigkeit bezieht sich besonders auf die Monobromderivate, da wir, Dank Hrn. Prof. V. Meyer, eine vollkommen befriedigende Methode besitzen, die Dibromderivate absolut rein zu isoliren. Dieselbe gründet sich bekanntlich auf die Thatsache, dass das Dibromderivat, das keine saure Eigenschaften besitzt, einfach durch Waschen mit Kali von dem sauren Monobromderivat getrennt wird. Dagegen liessen sich die Monobromderivate bisher nur annähernd und mit grosser Mühe rein darstellen.

Unter diesen Umständen war es sehr wünschenswerth, eine Methode zu finden, nach der man ausschliesslich Mono- oder Dibromderivat darstellen und zu gleicher Zeit der Regeneration der Nitrokörper vorbeugen könnte. Folgende Betrachtungen führten leicht zur Auffindung einer solchen Methode.

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 712.

Da die in erster Linie stattfindende Reaction offenbar nach dem Schema:



verläuft, so könnte man erwarten, dass nach Hinzugabe und Entfärbung der äquivalenten Menge Brom zu Kaliumnitropropan ein Produkt zu erhalten sei, das ausschliesslich aus Monobromnitropropan bestände.

Da dieses Monobromnitropropan aber eine stärkere Säure als Nitropropan ist, so wird letzteres durch dasselbe aus seinem Kaliumsalz verdrängt, indem sich das entsprechende Salz des Monobromnitropropan bildet und sich Nitropropan in freiem Zustande abscheidet, also dem Wirkungskreis des Broms entzieht¹⁾.

Setzt man nun von Neuem Brom hinzu, so erzeugt dasselbe aus den beiden Kaliumsalzen zwei entsprechende Bromsubstitutionsprodukte, das Monobromnitropropan und das Dibromnitropropan. Durch diese Betrachtungen wurde das Vorhaedensein dreier Körper im Einwirkungsprodukt von Brom auf Kaliumnitropropan vollkommen erklärt.

Es fragt sich nur noch, woher es kommt, dass wir neben Dibromnitropropan noch eine bedeutende Menge Monobromnitropropan vorfinden. Denn ist die Gleichung, die die Entstehung des Dibromnitropropan erklärt, richtig, nämlich:



so ist es nicht ersichtlich, warum nicht alles Monobromnitropropan in Dibromnitropropan übergehen sollte. Man sollte dann, nach Beendigung der Reaction, ein leicht zu trennendes Gemenge zweier Körper erhalten, von regenerirtem Nitropropan und dem aus demselben durch Vermittelung des Monobromderivats hervorgegangenem Dibromnitropropan. Allein augenscheinlich ist die Einwirkung von Monobromnitropropan auf Kaliumnitropropan nicht eine momentane, wie die Zersetzung der entsprechenden Kaliumsalze durch elementares Brom. Sie bedarf einiger Zeit zu ihrer Vollendung und wahrscheinlich ist auch ein Ueberschuss des Monobromderivats nothwendig. Es hängt also vollkommen von der Zeit ab, wie lange das in der Lösung des Kaliumnitropropan entstandene Monobromnitropropan mit ersterem in Berührung bleibt, um ein an Dibromderivat reicheres oder ärmeres Oel zu erhalten. Der nächstliegende Gedanke war also, diese Zeit auf ein Minimum zu reduciren, behufs der ausschliesslichen Darstellung von Monobromderivat, nämlich die ganze berechnete Menge Brom auf einmal in die Lösung des Kaliumnitropropan zu geben. Da indessen so die Reaction zu stürmisch verläuft, so änderte ich das bisherige Verfahren nur in der Hinsicht, dass ich, statt das Brom in die Lösung des Kaliumbromnitrokörpers zu giesen, umgekehrt die Kaliumnitrover-

¹⁾ Vergl. Liebig's Annalen 171, S. 51 und diese Berichte VII, S. 712.
Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. VII.

bindung in kleinen Antheilen in's Brom gab. Zur Darstellung des bromärmeren Monobromderivats ist also ein Ueberschuss von Brom nothwendig, ein Schluss, welcher durch den Versuch vollkommen bestätigt wurde.

Darstellung von Monobromnitroäthan.

In einen Erlenmeyer'schen Kolben wird die berechnete Menge Brom abgewogen und dazu die Lösung der entsprechenden Quantität Nitroäthan in der abgewogenen Menge Kalilauge in kleinen Antheilen unter beständigem Schütteln des Kolbens hinzugebracht. Die Reaction wird von Zeit zu Zeit durch Hineinwerfen von kleinen Eisstückchen gemässigt. Das erhaltene Oel, welches durch Brom noch roth gefärbt ist, wird rasch mit verdünnter Sodalösung entfärbt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Verfäbrt man auf diese Weise und versäumt man namentlich nicht, die Masse sogleich nach jedesmaliger Hinzugabe von neuer Substanz tüchtig durchzuschütteln, so erhält man ein Oel, das fast ganz von 140—149 übergeht und aus dem durch 1 oder 2 Rectificationen reines Monobromnitroäthan erhalten wird.

Berechnet für $C_2H_4BrNO_2$.

51.94.

Gefunden.

52.41.

Der Siedepunkt des Monobromnitroäthans konnte seiner grösseren Reinheit wegen näher bestimmt werden. Ich fand ihn bei 146—147°, während V. Meyer und Wurster 145—148° angeben.

Auf diese Weise erreicht man also die fast ausschliessliche Entstehung von Monobromderivat. Selbstverständlich kann das dargestellte Monobromderivat durch Auflösen in Kali und weiteres Hinzugeben von Brom vollständig in Dibromderivat übergeführt werden, wie nachher beim Dibromnitromethan besprochen.

Bromsubstitutionsprodukte des Nitromethans.

Nach den Resultaten, die bei den Bromsubstitutionsprodukten des Aethans und der Propane erhalten wurden, schien es von Interesse, auch die Bromsubstitutionsprodukte der Methanreihe in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Theoretisch lassen sich 3 Bromderivate erwarten, und zwar Mono-, Di- und Tribromnitromethan.

Von diesen dreien muss das Monobromnitromethan eine starke Säure sein, das Dibromnitroäthan eine noch stärkere; dagegen ist das Tribromnitromethan (das bekannte Brompikrin) ein neutraler Körper, da es keinen Wasserstoff mehr hält. Die Versuche haben auch in diesem Falle die theoretischen Betrachtungen in Bezug auf die Entstehung und Eigenschaften von Mono- und Dibromnitromethan vollkommen bestätigt.

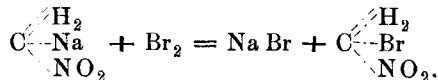
Monobromnitromethan.

Da Nitromethan in wässriger Kalilösung bald verharzt, musste eine kleine Modification des bei Nitropropan und Aethan angewandten Verfahrens vorgenommen werden. Das Nitromethan wurde durch alkoholisches Natron (bereitet durch Auflösen der berechneten Menge Natronhydrat in wenig Wasser und verdünnen mit einem grossen Ueberschuss absoluten Alkohols) gefällt, das Natriumnitromethan mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Dann wurde die berechnete Menge Brom in einen Erlenmeyer'schen Kolben abgewogen und das Natriumnitromethan in kleinen Portionen in das Brom hineingetragen, wobei zu gleicher Zeit die Bromflasche tüchtig geschüttelt wurde. Von Zeit zu Zeit wurden Eisstückchen in das Brom hineingeworfen. Das erhaltene, durch Ueberschuss von Brom roth gefärbte Oel wurde auf dem Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, mit Quecksilber geschüttelt, um das Brom zu entfernen, und vom gebildeten Bromquecksilber abgegossen. Das Produkt wurde destillirt und zeigte sich, schon bei der ersten Destillation, als einheitlicher Körper, indem es, bei weitem zum grössten Theil, von 143—146° überging. Die Analyse dieser Hauptmenge ergab 57.71 Brom, während sich für die Formel $\text{CH}_2 \text{Br NO}_2$ 57.14 berechnen.

Durch noch einmalige fractionirte Destillation wurde ein constant bei 143—144° siedendes Produkt erhalten, welches bei der Analyse ergab:

Berechnet für $\text{CH}_2 \text{Br NO}_2$.	Gefunden.
Br 57.14	57.44.

Das Monobromnitromethan ist ohne Zweifel nach folgender Gleichung entstanden:



Es ist eine durchsichtige, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von heftigem, Augen und Nase stark reizendem Geruch und ätzenden Eigenschaften. Der Geruch kommt dem des Chlorpicrins gleich. Die Substanz ist eine starke Säure, sie löst sich in verdünnter Natronlauge unter starker Erwärmung und Bräunung, die auf eine weitergehende Zersetzung deutet. In Wasser sinkt das Oel unter, ohne sich damit zu vermischen und löst sich in Alkohol und Aether. Sein spec. Gew. ist so gross, dass Chlorcalcium darauf schwimmt. Der Siedepunkt liegt, wie erwähnt, bei 143—144° (uncorrig.)

Dibromnitromethan.

Während die Monobromverbindung sich, wie man sieht, sehr leicht erhalten lässt, bot die Darstellung des Dibromnitromethans beträchtliche Schwierigkeiten.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, die an der raschen Zersetzbarkeit des Monobromnitromethan-Kaliums scheiterten, gab ich der folgenden Methode den Vorzug:

Aequivalente Mengen von Brom, Monobromnitromethan und Kalihydrat werden gesondert abgewogen. Alle 3 Flüssigkeiten werden durch Hineinwerfen von Eisstücken abgekühlt. Nun mengt man rasch das Monobromnitromethan mit dem Kali, schüttelt den Kolben, bis sich das Bromid vollständig gelöst hat und giesst die Lösung unter fortwährendem Schütteln in das kalt gehaltene Brom. Lässt man die Lösung des Kaliumbromnitromethans nur einige Minuten stehen, so zersetzt sie sich unter starker Erwärmung und reichlicher Gasentwicklung. Rasches Arbeiten ist daher unbedingt nöthig, will man überhaupt irgend welches Resultat erzielen. Das erhaltene Oel, das bei Anwendung der richtigen Menge Brom nur schwach röthlich gefärbt ist, wird durch Zusatz einer kleinen Menge Quecksilber und lange anhaltendes Schütteln vollständig entfärbt. Ueberschuss von Quecksilber ist zu vermeiden. Nachdem das Oel geschieden und getrocknet, wurde es der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei zeigte sich aber, dass es nicht unzersetzt destillirbar ist, da es theilweise Brom ausschied; die klare durchsichtige Flüssigkeit gab immer Destillate, die durch Brom stark gefärbt waren. Das Rohprodukt siedete von 150 — 165° und eine Brombestimmung desselben (gef. 77.4 statt 73.05 Br.) zeigte, dass es noch etwas Brompicrin beigemengt enthielt. Zur Reindarstellung wurde der bei ca. 155—160° übergegangene Antheil durch gelindes Erwärmen vom gelösten Brom befreit, mit Quecksilber geschüttelt und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das übergehende, milchig weisse Oel wurde mit Chlorcalcium getrocknet und erwies sich als reines Dibromnitromethan. Die Analyse ergab:

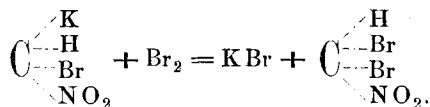
	Berechnet.	Gefunden.
Br	73.05	73.59.

Das Dibromnitromethan bildet ein farbloses, äusserst stechend riechendes Oel, das sich bei der Destillation theilweise zersetzt unter Abscheidung von Brom und Hinterlassung eines kleinen kohligen Rückstandes. Mit Wasserdämpfen kann es unzersetzt destillirt werden. Der Siedepunkt konnte selbstredend nicht näher bestimmt werden, doch scheint derselbe etwa bei 155—160° zu liegen. Das spec. Gewicht ist so gross, dass geschmolzenes Chlorcalcium darauf, wie auf dem Monobromid, schwimmt. Es löst sich in wässriger Natronlauge unter bedeutender Erwärmung, wodurch es sich vom Brompicrin unterscheidet, das von Natronlauge unangegriffen bleibt.

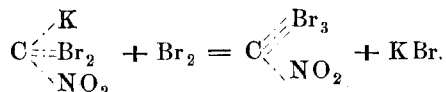
Das Nitromethan ist der einzige Nitrokörper, der durch die Bildung einer Nitrolsäure¹⁾ nicht vollkommen characterisirt wird, denn

¹⁾ Bezüglich der Constitution der Aethylnitrolsäure erscheint mir aus gewissen Gründen neuerdings die Formel:

er enthält noch ein Atom H mehr an demselben Kohlenstoff, als die anderen primären Nitrokörper. Dem entsprechend ist auch das Dibromnitromethan der einzige Nitrokörper, der ausser der NO_2 -Gruppe und 2 Bromatomen noch ein Atom Wasserstoff an demselben Kohlenstoffatom hält, also noch eine einbasische Säure ist. Seine Bildung und Formel lassen sich einfach ableiten:



Neben Dibromnitromethan entsteht, wie erwähnt, ein in Alkalien unlösliches Oel, welches offenbar Brompicrin ist, nach folgender Gleichung entstanden:

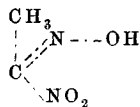
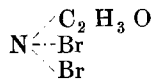
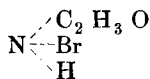
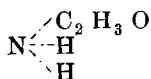


Diese Annahme wird durch seine Eigenschaften vollkommen bestätigt. Es ist nicht unzersetzt destillierbar, besitzt im hohen Grad den charakteristisch stechenden Geruch und verhält sich gegen die concentrirteste Kalilauge vollkommen neutral.

Interessant ist die Analogie zwischen den primären Nitrokörpern und deren 2 Bromderivaten einerseits und den 3 Acetamiden andererseits. Gerade wie das Propan z. B. durch den Eintritt der Nitrogruppe schwach saure Eigenschaften erhalten hat, wird bei der Bildung des Acetamids aus dem Ammoniak eine schwache Säure.

Das Diacetamid, das 2 negative Gruppen im Molekül enthält, ist wie das analoge Monobromnitropropan eine stärkere Säure. Endlich ist das Triacetamid, das wie das Dibromnitropropan 3 saure Gruppen im Molekül enthält, nicht desto weniger ganz neutral, weil der Wasserstoff fehlt, der durch Metalle ersetzbar wäre.

Ich beabsichtige, im Anschluss an meine bisherigen Arbeiten, von den Metallderivaten des Acetamid ausgehend, das Mono- und Dibromacetamid darzustellen:



möglich. Um dieselbe zu prüfen, untersuche ich soeben die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibromnitroäthan, welche vielleicht zur Synthese der Aethylnitrosäure führen wird.

V. Meyer.

von denen, nach dem bisher bei den Nitroderivaten beobachteten, das erstere gewiss eine Säure sein wird, während das andere trotz seiner zwei Bromatome ganz neutral sein soll. Wahrscheinlich werden sich auch vom Dibromacetamid interessante Derivate ableiten lassen.

Schliesslich erlaube ich mir, Hrn. Prof. V. Meyer für den lebhaften Antheil, den er an meiner Arbeit nahm, meinen innigsten Dank auszudrücken.

Zürich, den 29. Juni 1874.

267. Henry E. Armstrong: Mittheilungen aus dem Laboratorium der London Institution.

(Eingegangen am 2. Juli.)

VI. Ueber das Verhalten des bei 45° schmelzenden Nitrophenols gegen Brom und Chlor von H. E. Armstrong und E. W. Prevost.

Gewisse einigermassen auffällige Beobachtungen, welche wir bei der Untersuchung des aus Bromanilin erhaltenen Bromphenols¹⁾ Gelegenheit zu machen hatten, worüber auch später berichtet werden soll, nöthigten uns, die zur Zeit verhältnissmässig wenig bekannten Bromdinitrophenole zu untersuchen; namentlich sahen wir uns zuerst dazu verpflichtet, das dem bei 80^o.5 schmelzenden Chlordinitrophenol entsprechende Bromdinitrophenol, welches nach der Angabe Körner's bei 78° schmilzt, kennen zu lernen. Um dieses zu erhalten, sind wir das eine Mal von dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol, das andere Mal von dem von Hübner und Brenken beschriebenen²⁾ krystallisirten Bromphenol ausgegangen.

Es wurde zu dem in Eisessig gelösten Nitrophenol (1 Mol.) die berechnete Menge (1 Mol.) Brom hinzugesetzt, und nachdem die Einwirkung sich vollzogen hatte, das Bromnitrophenol mit Wasser ausgefällt und im Dampfstrome destillirt. Als dieses Bromnitrophenol darauf weiter nitriert und das Produkt zur Reinigung in Kalisalz überführt wurde, erhielten wir eine gemischte Krystallisation eines prachtvoll rothen und eines gelben Salzes. Es war das Eine das Kalisalz des bei 78° schmelzenden, das Andere das Kalisalz des bei 117° schmelzenden Bromdinitrophenols; dabei ist doch zu bemerken, dass das Erstere in weit vorwiegender Menge gebildet worden war.

Zur Vervollständigung dieser Beobachtung behandelten wir in gleicher Weise das Nitrophenol mit Chlor u. s. w. Auch in diesem

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 405.

²⁾ Diese Berichte VI, S. 170.