

Nachdem bereits Limpricht das Tribenzylamin unter dem Einfluss von Salzsäure in Di- und Monobenzylamin verwandelt hat, ist es Lauth gelungen, sämtliche $C_6H_5CH_2$ -Gruppen durch Salzsäure vom Stickstoff abzuspalten.

Lauth hält diese Reaction für ganz allgemein und glaubt, dass durch Salzsäure alle Alkoholradicale der Fettreihe, die in substituirten Ammoniaken sich vorfinden, eliminirt werden können, sogar wenn sie, wie bei $CH_2C_6H_5$, noch andere, aromatische Radicale, in die Verbindung hineinziehen.

Die obige Zersetzung des Methylphenylamins liefert somit einen weitem Beitrag zur Verallgemeinerung der von Lauth angegebenen Reaction.

Zürich, August 1875. Prof. E. Kopp's Laboratorium.

311. F. Krafft: Zur Bildung von Bromsubstitutionsprodukten.

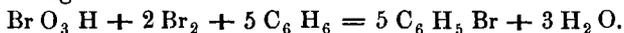
(Eingegangen am 1. August.)

Eine bekanntlich sehr ausgedehnter Anwendung fähige Darstellungsmethode von Jodsubstitutionsprodukten beruht auf der Einwirkung von Jodsäure für sich allein oder in Gegenwart von freiem Jod auf Kohlenwasserstoffe und deren Derivate. Auch die Chlorsäure wirkt unter gewissen Bedingungen in ähnlicher Weise. Es schien mir daher von Interesse, mit Bromsäure in gleicher Richtung Versuche anzustellen. Zu diesem Zwecke habe ich zunächst das Verhalten derselben gegen reines Benzol untersucht und dabei gefunden, dass die Bromsäure sehr wohl verwendbar werden kann, um Wasserstoff durch Brom zu ersetzen.

Mit etwa dem doppelten Gewichte Wasser verdünnte Schwefelsäure wird in Kolben, welche dadurch nur zur Hälfte gefüllt sind, mit Benzol überschichtet und auf 25—30 Gramm dieses letztern 50 Gramm gepulvertes bromsaures Kali eingetragen. Die lose mit Glasstopfen verschlossenen Gefässe werden sodann wiederholt geschüttelt, worauf sich das Gemisch erwärmt und das schwerlösliche bromsaure Salz allmählich gelöst wird. Nach einiger Zeit, während welcher man mit Umschütteln fortfährt, aber die Temperatur des Kolbeninhaltes nicht viel über 30° steigen lässt, verwandelt sich das vorher aufschwimmende Benzol in ein specifisch schweres, farbloses Oel, welches sich bald vollständig am Boden der geräumigen Kolben vereinigt hat. Dasselbe wird abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und geht dann nach zwei- bis dreimaliger Rectification zum allergrössten Theil bei 155° über. Die so gereinigte Flüssigkeit besitzt die Zusammensetzung und Eigenschaften des Monobrombenzols. Daneben bilden sich fast immer, namentlich wenn die Temperatur

etwas höher gestiegen oder überschüssiges bromsaures Kali angewandt worden ist, geringe Mengen des bei 89° schmelzenden und bei 219° siedenden Dibrombenzols. Wendet man eine nur wenig verdünnte Schwefelsäure an, so erhält man ganz andere Produkte.

Offenbar bildet sich bei der beschriebenen Reaction — und darüber lässt die Ausbeute keinen Zweifel, da beispielsweise einmal 24 Grm. Benzol und 48 Grm. bromsaures Kali 38 Grm. Brombenzol lieferten — das gebromte Benzol, indem der Sauerstoff der Bromsäure diejenige Rolle übernimmt, welche bei dem gewöhnlichen Verfahren der Hälfte des in Wirkung tretenden Broms zukommt, nämlich die Fortschaffung des zu substituierenden Wasserstoffs. Will man daher den Sauerstoff, welcher in der Bromsäure im Ueberschuss über die zu dem angedeuteten Zwecke erforderliche Menge vorhanden ist, möglichst vollständig verwerthen, so braucht man nur Brom hinzuzufügen und eine entsprechende Menge Benzol anzuwenden, etwa im Verhältniss zu der Endgleichung:



Zweckmässig nimmt man vom Brom etwas weniger, vom bromsauren Kali dagegen mehr als die theoretische Menge und verfährt genau wie im zuerst beschriebenen Falle. Die glatt verlaufende Reaction ist nach ein bis zwei Stunden beendet, das im Benzol gelöst gewesene Brom fast vollständig verschwunden und ein schweres, nur wenig gefärbtes Oel zu Boden gesunken. Aus dem mit Natronlauge gewaschenen und über Chlorcalcium getrockneten Produkte lässt sich mit Leichtigkeit durch Rectificiren Monobrombenzol rein erhalten, dessen Menge ungefähr 70 — 80 pCt. der durch die angegebene Gleichung verlangten beträgt.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1875.

312. F. Krafft und V. Merz: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 1. August.)

Versuche um die Erlangung höherer Chlorkohlenstoffe zeigen, dass das Isobutan und sogar das Propan, wenn man dasselbe mit überschüssigem Chlorjod auf circa 250° erhitzt, vollständig zersetzt wird, wobei Perchlormethan und Perchloraethan entsteht. Intermediär scheint sich in beiden Fällen Perchlorpropan zu bilden.

Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe liefern e. p., so weit bis jetzt zu übersehen ist, abgesehen von andern Spaltungsprodukten stets Perchlorbenzol. Wir wollen die hier angedeuteten Versuche weiter ausdehnen und hoffen bald ausführlich berichten zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, Ende Juli 1875.