

383. J. J. van Renesse: Ueber die Einwirkung von Silbernitrit auf Benzyljodid.

(Eingegangen am 30. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

In seinem Werke „La série grasse et la série aromatique“ berichtet Hr. M. R. Engel:

„Une expérience inédite de Meyer (communiquée par M. Tscherniak) nous montre encore l'influence qu'exerce le groupe C_6H_5 sur les fonctions grasses des chaînes latérales. On sait que Meyer a obtenu le nitréthane en traitant l'iodure d'éthyle par l'azotite d'argent. En traitant de même l'iodure de benzyle on devrait obtenir un dérivé nitré dans lequel le groupe AzO_2 se trouverait dans la chaîne latérale d'après l'équation:



Or l'expérience ne confirme pas cette manière de voir.

La chaîne latérale est oxydée en partie, et il se forme de la nitrobenzine.“

Ueber denselben Gegenstand habe ich im Juni vergangenen Jahres im „Maandblad voor Natuurwetenschappen“ berichtet. Ich beabsichtigte durch Meyer's Reaction das vierte Nitrotoluol zu erhalten; bekam aber leider negative Resultate. Zu dem Zwecke brachte ich in einen Kolben mit aufsteigendem Kühler allmählig Benzyljodid (15 Gr.) mit einem geringen Ueberschusse von Silbernitrit, unter Vermeidung zu starker Reaction, zusammen. Sobald die Verbindungen auf einander einwirken, füllt sich der Apparat mit rothen Dämpfen von NO_2 . Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolben noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und nach erfolgter Abkühlung mit Aether ausgeschüttelt. Die rothen Dämpfe, welche im Beginne auftraten, sind secundärer Bildung; es entsteht nämlich NO , welches sich durch den Sauerstoff der im Apparate vorhandenen Luft zu NO_2 oxydirt. Dieser Vorgang spricht für die Schreibweise der salpetrigen Säure:



Der nach Abspaltung von NO frei werdende Sauerstoff wirkt oxydirend, was der sich in grosser Menge bildende Benzaldehyd beweist; natürlich habe ich auch Benzoësäure nachweisen können.

Das Auftreten von Nitrobenzol habe ich nicht beobachten können; auch ist die Bildung desselben nicht wohl in Einklang zu bringen mit NO als Abspaltungsprodukt. Neben der Benzoësäure scheint sich noch eine andere Säure zu bilden, da das Reactionsprodukt mit Wasserdampf überdestillirt und nach Entfernung des Bittermandelöls eine wässrige, stark sauer reagirende Flüssigkeit lieferte, in der Kalkwasser eine dunkelgelbe Färbung hervorrief.

Nach dem Verdampfen und Krystallisirenlassen blieb das charakteristische Calciumbenzoat zurück, neben einem in gelben Drusen krystallisirten Calciumsalze, dessen Natur ich seiner geringen Menge wegen nicht bestimmen konnte.

Wageningen, im September 1876.

384. M. Barth: Ueber die Einwirkung des Broms auf Natriumäthylat.

(Eingegangen am 23. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

E. Sell und Salzmann haben bereits früher¹⁾ Resultate über die Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat veröffentlicht. Die Schilderung aber, die von dem Verlaufe der Reaction gemacht wurde, sowie die dabei entstandenen Produkte lassen schliessen, dass die Verfasser zu dieser Arbeit sich des krystallinischen Aethylats bedient haben, welches zwei Moleküle Alkohol enthält. Da aber Brom auf Alkohol selbst eine heftige Einwirkung ausübt, deren Resultate Löwig²⁾ schon 1832 zusammengestellt hat, so bediente ich mich zu dieser Untersuchung, die ich auf Veranlassung des genannten Herrn in Breslau unternahm, des alkoholfreien Aethylats. Dasselbe wurde durch Erhitzen des krystallisirten Aethylats im Wasserstoffstrome auf 180° C. als harter Kuchen erhalten und zu einem feinen, schneeweissen, die Augen und die Nasenschleimhaut stark reizenden Pulver zerrieben. — Wird darauf Brom tropfenweise gebracht, so tritt sofort Entzündung des Aethylats unter theilweiser Abscheidung von Kohle ein. Es muss demnach das Brom in Verdünnung dem Aethylat zugeführt werden. Auflösen in einem Lösungsmittel eignete sich für diesen Zweck nicht, da jedes versuchte Lösungsmittel mehr oder weniger von Brom angegriffen wurde, oder selbst Natriumäthylat angriff, und durch Bildung secundärer Produkte die Klarheit des Resultats beeinträchtigt wurde. Ich wandte daher das Brom in Dampfform an. Durch eine Bunsen'sche Wasserluftpumpe wurden Bromdämpfe aus einer Flasche mit flüssigem Brom in den Einwirkungskolben gesogen, einer übermässigen Erhitzung im Kolben durch Umgeben desselben mit Schnee und Kochsalz vorgebeugt und der Apparat solange in Thätigkeit erhalten, als noch Bromdämpfe absorbirt wurden. Die dabei entstandenen flüchtigen Produkte wurden z. Th. in einem zweiten, kalt gehaltenen Kolben aufgefangen, theils nach Beendigung der Reaction mit Aether ausgezogen. Es hatte etwas mehr als 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Aethylat eingewirkt.

Als Resultate der Einwirkung liessen sich theils durch Reactionen,

¹⁾ Diese Berichte VII, 496.

²⁾ Liebig's Annalen der Pharmacie III, Heidelberg 1832, S. 288.