

510. V. Merz und W. Weith: II. Ueber einige Bromverbindungen.

(Eingegangen am 22. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Perbrombenzol.

Wie frühere Mittheilungen ¹⁾ aus unserem Laboratorium zeigen, bildet die Umwandlung des Benzols durch jodhaltiges Brom in Perbrombenzol eine recht mühselige Operation.

Wir haben daher, und zwar bevor die in Gegenwart von Bromaluminium so leicht stattfindende Perbromirung des Benzols ²⁾ bekannt war, Hrn. Ruoff zu einigen Versuchen veranlasst, um das Perbrombenzol wo möglich in bequemer Weise, nämlich durch die Einwirkung von Pentabromphosphor auf Bromanil und Pentabromphenol, zu erhalten.

Die Umwandlung des Chloranils durch Pentachlorphosphor (bei Anwesenheit von Phosphoroxychlorid) in Perchlorbenzol ³⁾ geht relativ leicht vor sich.

Dagegen wird das Bromanil durch Pentabromphosphor bei 180° noch nicht reducirt; allerdings bildeten sich Gruppen aus schönen, rothen Prismen, welche aber durch Wasser in ein Oel zerflossen, in Natronlauge unter starker Erwärmung sich lösten und wohl eine molekulare Verbindung von Bromanil und Pentabromphosphor gewesen sein mögen.

Nicht mehr in Lauge lösliche, übrigens krystallinische Substanz entstand erst gegen 260—280°; sie schmolz sehr hoch, noch nicht bei 300°, sublimirte dagegen relativ leicht zu den weissen, federbartartig gruppirten Nadelchen, wie sie für das Perbrombenzol so charakteristisch sind.

In der That bestätigte eine Verbrennung das Vorliegen dieser Verbindung.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	13.43	13.04 pCt.

Die Metamorphose des Bromanils geht übrigens selbst bei 280° noch nicht rasch vor sich; so war z. B. nach 12 Stunden nur etwa die Hälfte des theoretisch möglichen Perbrombenzols entstanden.

Durch anhaltendes Erhitzen mit jodhaltigem Benzol bis 350° wurde das Bromanil nicht verändert.

Da Pentachlorphenol mit Pentachlorphosphor leicht Perchlorbenzol liefert, so war wohl aus dem Pentabromphenol in analoger Weise Perbrombenzol zu erhalten.

¹⁾ Gessner, diese Berichte IX, 1507.

²⁾ Gustavson, diese Berichte X, 971.

³⁾ Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 146, 12.

Das fünffach gebromte Phenol ist von Körner¹⁾ durch mehrtägiges Erhitzen der Tri- oder Tetrabromverbindung mit überschüssigem Brom auf 210–220° dargestellt worden.

Wie sich nun zeigte, beschleunigt mitangewandtes Jod die Bromierung des Phenols ganz bedeutend, so dass sie bei obiger Temperatur nach 6–8 Stunden vollständig war.

Das Perbromphenol wurde mit überschüssigem Pentabromphosphor mehrere Stunden auf 260° erhitzt und dann die Reaktionsmasse mit Natronlauge behandelt; sie hinterliess viel krystallinische Substanz, welche nach dem Umkrystallisiren und Sublimiren alle Eigenschaften des Perbrombenzols aufwies und auch dessen Kohlenstoffgehalt besass.

Gefunden 13.17 pCt. Kohlenstoff; ber. s. a. a. O.

Die Darstellung des perbromirten Benzols aus dem Pentabromphenol ist ohne Zweifel derjenigen aus Bromanil vorzuziehen, denn das gebromte Phenol entsteht ausgiebig und relativ leicht, auch kann dasselbe durch fünffach Bromphosphor ohne Weiteres, d. h. im Bromierungsrohr selbst in Perbrombenzol übergeführt werden. Die Ausbeute entsprach nahezu dem theoretisch möglichen Betrag.

In dieser Weise liessen sich auch grössere Mengen Perbrombenzol ohne allzugrosse Mühe darstellen, aber trotzdem hat die Metamorphose nur noch theoretisches Interesse, weil eben die Perbromierung des Benzols, nach Gustavson, durch Brom in Gegenwart von Bromaluminium jedes andere Verfahren entbehrlich macht.

Das Acetylentetrachlorid zerfällt bei 360°, nach Berthelot und Jungfleisch²⁾, in Perchlorbenzol und Chlorwasserstoff.



Analog sollte sich das Acetylentetrabromid verhalten.

Hr. Wójcik hat diese Verbindung mehrere Stunden auf 300 bis 360° erhitzt.

Im Versuchsrohr kohlige Substanz. Dasselbe öffnete sich unter starkem Druck, wobei bromhaltiger Bromwasserstoff entwich.

Um auf Perbrombenzol zu prüfen, wurde die Reaktionsmasse durch Kochen mit Wasser von öligem Substanz befreit, abfiltrirt, getrocknet und mit Benzol ausgekocht. Doch dieses hinterliess kaum mehr denn Spuren eines krystallinischen Körpers, der bei 300° noch nicht schmolz und wahrscheinlich Perbrombenzol gewesen sein wird. Zu weiterer Untersuchung reichte die Menge nicht aus.

In der Hauptsache wird das Acetylentetrabromid gegen 360° unter Kohlebildung zersetzt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 209.

²⁾ Diese Berichte II, 560.

Perbrombenzonitril, $C_6 Br_5 \cdot CN$.

Versuche des Herrn Wójcik.

Benzonitril und jodhaltiges Brom reagiren nicht in der Kälte, nur langsam bei 150° , so zwar, dass der Druck selbst nach zehn Stunden schwach war. Bei weiterem zehnstündigem Erhitzen auf 200° öffnete sich die Röhre unter sehr starkem Druck und entwichen Ströme von Bromwasserstoff. Oberhalb 200° wurde der Druck nie mehr gleich stark, bis er endlich nach längerem Erhitzen auf 360° ganz aufhörte. Der Röhreninhalt war während der successiven Temperaturerhöhung nach und nach dickflüssig geworden und hatte feste Substanz, wobei prismatische Krystalle, abgesetzt.

Das überschüssige Brom wurde durch Abdunsten entfernt, hierauf die Masse mit Sodalösung digerirt, wobei viel gelbes Pulver zurückblieb. Das Pulver löste sich in siedendem Benzol; überschüssiger Weingeist fällte aus der Lösung eine krystallinische graue Substanz. Sie wurde beim Digeriren mit etwas warmem Benzol weiss erhalten, während letzteres sich gelblich färbte. Die weisse Verbindung ist, behufs weiterer Reinigung, im überschüssigen Benzol aufgenommen, ihre Lösung stark eingeengt und dann so lange mit heissem Alkohol versetzt worden, bis die dadurch verursachte Trübung beim Umrühren gerade noch verschwand. Bald erschienen schöne weisse Nadeln, deren Menge beim weiteren Erkalten sehr zunahm, so dass schliesslich nur wenig Substanz gelöst blieb.

Die Nadeln enthielten Stickstoff und stimmte ihre Analyse auf das Pentabrombenzonitril, $C_6 Br_5 CN$.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	17.24	16.88	16.86 pCt.
Brom	79.98	80.12	80.32 »
Stickstoff	2.88	—	2.82 »

Das Perbrombenzonitril wird selbst von siedendem Alkohol oder Aether nur sehr wenig, auch von heissem Benzol oder Schwefelkohlenstoff nicht leicht gelöst. Schmelzpunkt oberhalb 300° gelegen; übrigens sublimirt es unschwer, obschon nicht ohne eine geringe Verkohlung, und zwar zu langen, feinen Nadeln.

Den Säuren gegenüber ist das Perbrombenzonitril nicht weniger beständig als die ihm correspondirende Chlorverbindung. Derart wurde es durch eine concentrirte Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig auch beim anhaltenden Erhitzen auf 200° und darüber kaum verändert. Dagegen wirkte weingeistige Lauge auf Perbrombenzonitril bei hoher Temperatur (180 — 200°) zersetzend ein, unter Auftreten von Ammoniak und von Brommetall. Die Reaktion erinnert an die Metamorphose des Perchlorbenzonitrils unter solchen Verhältnissen, aber sie geht um Vieles langsamer vor sich.

Weiter ist auch versucht worden, das Perbrombenzonitril durch anhaltendes Erhitzen mit stark überschüssigem Brom bis über 360° in Perbrombenzol überzuführen. Doch ohne Erfolg.

Zersetzung einiger Cyanmetalle durch Brom.

Wie trockenes Brom auf Cyanmetalle von complicirter Zusammensetzung, so namentlich auf das gelbe und rothe Blutlaugensalz einwirkt, scheint noch nicht bekannt zu sein. Daher sind von Hrn. Etzweiler und von Hrn. Wójcik Versuche in dieser Richtung unternommen worden.

Gelbes Blutlaugensalz.

Das scharf getrocknete Salz wurde mit überschüssigem Brom (zehnfache Menge) auf 130° und von da allmählich bis 250° erhitzt. Da gegen 150° deutlich krystallinische Substanz entstand, so scheint eine Reaktion ungefähr bei dieser Temperatur zu beginnen, übrigens nahm die Menge der Krystalle beim stärkeren Erhitzen noch sehr zu. Gesamte Operationsdauer circa 7 Stunden. Druck nicht vorhanden.

Das überschüssige, von der festen, grösstentheils kurz und derb prismatischen Reaktionsmasse abgegossene Brom hinterliess beim Abdunsten so gut wie keinen Rückstand. Die feste Masse selbst wurde mit viel Wasser zerrührt, abfiltrirt und so lange gewaschen, bis das Wasser durchaus farblos ablief. Ungelöst blieb ein grau- bis gelblich-weisser Körper, welcher ganz kleine, wenn trocken, lockere Klümpchen bildete und dem bei normaler Bromirung in nicht erheblichem Betrage eine rothbraune bis braune, mehrerentheils pulverige Substanz beigemischt war.

Diese an Eisen reiche Beimischung fiel, nach dem Zerrühren der Masse mit Wasser, langsamer zu Boden als das Hauptprodukt; sie konnte daher, obschon nicht gut vollständig, durch Abschlämmen entfernt werden.

Das Hauptprodukt, der grau- bis gelblich-weiße Körper, löste sich in den üblichen Lösungsmitteln, als Weingeist, Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w., gar nicht oder doch nur spurweise.

War diese Verbindung, wie anzunehmen, das Tribromtricyan, so mussten aus derselben durch Wasser bei höherer Temperatur Cyansäure und Bromwasserstoff entstehen. Demgemäss wurde sie mit überschüssigem Wasser (3—4 faches Gewicht) 4 Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Der ursprüngliche Körper war nun vollständig verschwunden; das Versuchsrohr enthielt, ausser einer schwach gelblichen Flüssigkeit und etwas dunklem Pulver, nur kleine, kurze, gelbliche Prismen. Bei der Destillation der Flüssigkeit ging Bromwasserstoff über. Die Prismen lösten sich in heissem Wasser, bis an eine

Spur gelbliche Substanz, leicht auf; aus dem Filtrat schossen sie farblos an. An der Luft verwittern die Krystalle allmählich. Im Probirrohr erhitzt, entwickelten sie einen stechenden, an concentrirte Essigsäure erinnernden Geruch, während zugleich an den Wandungen des Rohres ein porzellanartiger Körper — offenbar Cyamelid — sich absetzte.

Dass Cyanursäure, $C_3H_3N_3O_3$, entstanden und also Tribromtricyan vorausgegangen war, bestätigte auch die folgende, mit scharf getrocknetem Präparate vorgenommene Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	28.03	27.91 pCt.
Wasserstoff	2.34	2.32 »

Um aus dem gelben Blutlaugensalz möglichst viel Tribromtricyan bezw. Cyanursäure zu erhalten, muss man überschüssiges Brom, etwa das zehnfache Gewicht, anwenden; auch darf nicht allzu hoch erhitzt werden, sonst entsteht, ohne dass übrigens Druck auftritt, mehr vom rothbraunen Körper und im Verhältniss weniger Tribromtricyan. Die günstigste Temperatur dürfte 200—220° sein und ist das Erhitzen 8—10 Stunden zu unterhalten.

Unter den normalen Verhältnissen lieferten:

2 g gelbes Blutlaugensalz 2.65 g rohes $C_3N_3Br_3$,
weiter 1 g krystallisirte Cyanursäure;
ferner 10 g Blutlaugensalz 12.8 g Tribromtricyan,
dann 4.8 g krystallisirte Säure.

Ausbeute an Cyanursäure im ersten Falle 56, im zweiten Falle 54 Procent der theoretischen Menge.

2 g gelbes Blutlaugensalz mit bloß 10 g Brom gaben 1.6 g rohes Tribromtricyanid und dieses nur 0.3 g krystallisirte Cyanursäure, das sind, auf das Blutlaugensalz bezogen, 16.8 pCt. des theoretischen Betrages.

Rothes Blutlaugensalz.

Aehnlich, wie das gelbe Blutlaugensalz, wechselwirkt beim Erhitzen mit Brom auch die rothe Verbindung. Die Reaction erfordert aber hier weniger Brom; sie beginnt zwar bei ungefähr derselben Temperatur, verläuft jedoch schneller und giebt zudem ein reineres Produkt.

Es genügt, auf 1 Theil des rothen Blutlaugensalzes 6 Theile Brom zu nehmen und 5 bis 6 Stunden auf circa 220 Grad zu erhitzen. — Längeres Erhitzen hatte allerdings keinen Nachtheil.

Die Reaktionsmasse, welche wie beim gelben Blutlaugensalz verarbeitet wurde, lieferte ein offenbar reineres, nur wenig gelblich gefärbtes Tribromtricyan und trat das schon a. a. O. erwähnte rothbraune Pulver in noch geringerer Menge auf. Die Cyanursäure aus diesem Tribromtricyan war nach einmaligem Umkrystallisiren durchaus farblos.

Bei Einhaltung der oben angeführten Verhältnisse gaben:

5 g rothes Blutlaugensalz 5.6 g Tribromtricyan,
diese 2.5 g krystallisirte Cyanursäure;
ferner 20 g rothes Salz 22.6 g des condensirten Bromcyans,
dann 11 g krystallisirte Säure.

Die erste Ausbeute an krystallisirter Cyanursäure ist gleich 50, die zweite gleich 55 Procent der theoretischen Menge.

Bei Anwendung von weniger denn sechs Theilen Brom auf einen Theil Ferricyankalium trat das Tribromtricyan mehr und mehr zurück, während die rothbraune Substanz umgekehrt reichlicher entstand.

5 g rothes Blutlaugensalz mit 15 g Brom lieferten 6.5 g rohes Tribromtricyan, weiter 1.4 g krystallisirte Cyanursäure, somit 28 pCt. des möglichen Betrages.

Auch beim Erhitzen von Cyankalium und Rhodankalium mit überschüssigem Brom, wieder auf etwa 220°, wurde Tribromtricyan gebildet, aber nie in besonders grosser Menge.

Offenbar entsteht hier das Tribromtricyan nur secundär — aus zuvor gebildetem Monobromcyan durch Condensation.

Zusammenfassung.

Wird Bromanil oder Pentabromphenol mit fünffach Bromphosphor auf 260—280° erhitzt, so entsteht, am glattesten aus der zweiten Substanz, Perbrombenzol.

Acetylentetrabromür zerfällt gegen 300—350° unter starker Verkohlung und trat kaum mehr denn in Spuren ein Körper auf, der Perbrombenzol sein kann.

Das Benzonitril geht durch jodhaltiges Brom bei hoher Temperatur, circa 350°, in Perbrombenzonitril, $C_6Br_5 \cdot CN$, über.

Diese Verbindung erinnert in den Eigenschaften sehr an das Perbrombenzol, wird von den gewöhnlichen Solventien nur wenig gelöst, krystallisirt daraus in feinen, farblosen Nadeln, schmilzt erst oberhalb 300°, sublimirt aber relativ leicht.

Den Säuren gegenüber (Chlorwasserstoff in Eisessiglösung) verhält sich das Perbrombenzonitril sehr indifferent, aber durch weingeistige

Lauge wird es bei 180—200^o, obschon nur langsam, zersetzt, unter Auftreten von Ammoniak und Brommetall.

Gelbes und rothes Blutlaugensalz reagiren beim Erhitzen mit überschüssigem Brom, am besten auf etwa 200—220^o, unter reichlicher Bildung von Tribromtricyan, aus dem reine Cyanursäure mit Vortheil dargestellt werden kann.

Universität Zürich, 1883.

511. August Bernthsen: Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe.

[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 30. November.)

[Zweite Mittheilung.]

Ueber das Thiodiphenylamin.¹⁾

Am Schluss meiner ersten Mittheilung über das Methylenblau²⁾ habe ich die Absicht ausgesprochen, zu untersuchen, wie weit man dasselbe und verwandte Farbstoffe auch auf anderen Wegen synthetisch darstellen könne.

In dieser Richtung liegt bereits eine Anzahl interessanter Resultate vor, welche ich mir heute theilweise mitzuthelen erlaube.

Durch die analytische Untersuchung des Methylenblau ist dasselbe zu dem aus *p*-Phenylendiamin mittelst Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid dargestellten Laut'schen Violett in nähere Beziehung getreten. Für das letztere weisen die vorliegenden Analysen³⁾ auf die Formel $C_{12}H_{10}N_3S$, respektive $C_{24}H_{20}N_6S_2$ hin; für das Methylenblau habe ich die Formel $C_{16}H_{19}N_3S$ aus den analytischen Zahlen abgeleitet, ohne indess vorläufig für die Anzahl der Wasserstoffatome ganz bestimmte Angaben machen zu können. Vernachlässigt man, was sich wohl als berechtigt erweisen wird, zunächst die verdoppelte Formel des Violett und bringt seine einfache Formel mit dem Gesetz der paaren Atomzahlen in Uebereinstimmung, so resultirt als wahrscheinlichere Zusammensetzung des Violett $C_{12}H_9N_3S$ (minder wahrscheinlich $C_{12}H_{11}N_3S$). Da nun das Methylenblau in ganz analoger Weise wie der violette Farbstoff, aus dem dem *p*-Phenylendiamin homologen *p*-Amidodimethylanilin dargestellt wird, so ist es mit grosser Wahr-

¹⁾ Vgl. mein deutsches R.-P. No. 25150 (angemeldet den 26. Mai 1883).

²⁾ Diese Berichte XVI, 1025.

³⁾ A. Koch, daselbst XII, 592; 2069. Der Kürze wegen seien im Folgenden für die Farbstoffe die Formeln der Basen selbst gebraucht.