

Litteratur keine Angaben auffinden können. Hingegen existiren von den dem Hydrobenzamid und Furfuramid bezügl. isomeren Basen, dem *Amarin*¹⁾ und *Furfurin*²⁾, normale Mononitrosoverbindungen. Unter gewissen Versuchsbedingungen aber wurden mit salpetriger Säure aus den genannten Basen auch complicirte stickstoffreichere Körper erhalten, von denen jedoch nur das Furfurinderivat von der Zusammensetzung $C_{30}H_{27}N_5O_{15}$ ³⁾ näher beschrieben ist.

Agriculturchemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

534. Ossian Aschan: Zur Darstellung des α -Dibromhydrins.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Mit der Oxydation des aus Glycerin entstehenden Dibromhydrins (α -Dibromhydrins) zur endgültigen Feststellung seiner Verschiedenheit von dem aus Allylalkohol erhaltenen Isomeren beschäftigt, habe ich mir jenen Körper mehrmals nach dem von Berthelot und Luca⁴⁾ angegebenen Verfahren dargestellt. Nach ihnen behandelt man syrupdickes Glycerin (500 Theile) mit Phosphortribromid (500—600 Theile), destillirt und fraktionirt das Destillat nach dem Behandeln mit Kali und Trocknen desselben. Während der ersten Destillation tritt bekanntlich Zersetzung des überschüssigen Glycerins ein, und es entweichen Ströme von Acrolein, weshalb man im Freien arbeiten muss; trotzdem gehört diese Arbeit zu den unliebsamsten. Andererseits ist das rohe Dibromhydrin durch mehrere andere Substanzen verunreinigt, die erst nach anhaltendem Fractioniren entfernt werden können.

Ich habe gefunden, dass man das lästige Destilliren gänzlich umgehen kann und zu gleicher Zeit ein viel reineres Rohproduct erhält, wenn man die Reactionsmasse mit Wasser verdünnt und dann mit Aether ausschüttelt. Das α -Dibromhydrin wird am besten nach folgendem Verfahren dargestellt. Zu 500 g reinem, anfangs erwärmtem Glycerin lässt man 650 g Phosphortribromid in Portionen von 10—20 g zutropfen und sorgt durch kräftiges Umschütteln dafür, dass die Reaction jedesmal vor sich geht. Die Masse erwärmt sich beträchtlich nach jedem Zusatze, weshalb man sie etwas erkalten lässt resp. abkühlt,

¹⁾ Borodin, diese Berichte VIII, 934.

²⁾ Schiff, diese Berichte XI, 1250.

³⁾ Schiff, diese Berichte X, 1189.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 101, 69; s. a. Heury: Ann. Chem. Pharm. 154, 369.

wenn nöthig, bevor eine neue Portion des Bromides hinzugefügt wird. Nach 3—4 Stunden ist die Reaction beendigt. Die Masse bleibt 24 Std. stehen und wird dann während einer Zeit von 3—4 Std. in das kochende Wasserbad eingestellt. Nach dem Erkalten setzt man zu der sehr dickflüssigen Reactionsmasse, die jetzt nur noch wenig nach Bromwasserstoff riecht, 3—4 Vol. Wasser hinzu, die Lösung wird mit 2 Vol. Aether gut durchgeschüttelt, die ätherische Schicht abgehoben, mit wenig Soda gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der gelblich gefärbte Rückstand im Fractionirkolben bis auf 200° erhitzt, wobei er sich etwas bräunlich färbt¹⁾. Das rückständige Oel wird destillirt und das bei $208\text{—}218^{\circ}$ kochende, $\frac{2}{3}$ der gesammten Menge, getrennt aufgefangen. Obwohl etwas bräunlich gefärbt, besteht diese Fraction aus fast reinem α -Dibromhydrin, sie wird jetzt einmal im Vacuum destillirt und dadurch farblos und constant bei 124° unter einem Druck von 38 mm siedend erhalten. Ausbeute: aus 500 g Glycerin 135 g reines Hydrin.

Bei der Darstellung des Dibromhydrins braucht man nicht fertiges Phosphortribromid zu haben. Das Bromiren geht ebenso leicht bei Anwendung von Phosphor und Brom von Statten, sogar erhält man unter diesen Bedingungen ein reineres Product. 450 g syrupdickes Glycerin wird in einem Kolben mit 60 g zerschnittenen weissen Phosphors versetzt und sehr langsam 420 g Brom unter stetigem Umschwenken des Kolbens zugetropfelt. Jeder Tropfen des Broms sinkt auf den Boden des Gefäßes und vereinigt sich zischend mit dem Phosphor; das gebildete Bromid wirkt sogleich auf das Glycerin ein. Der Kolbeninhalt erwärmt sich bald und der Phosphor schmilzt, was übrigens nicht nachtheilig ist; nur muss man das Umschütteln anfangs vorsichtiger vornehmen, denn der Phosphor entzündet sich leicht an der Luft, wenn er an die Oberfläche gelangt. Gegen Ende der Operation kann das Brom schneller zutropfen, und das stetige Umschütteln kann vernachlässigt werden. Man lässt 24 Stunden stehen, erhitzt darauf 3 Stunden im Wasserbade, lässt völlig erkalten, verdünnt mit Wasser (3—4 Volume) und filtrirt schnell vom rückständigen Phosphor ab. Mit dem Filtrate verfährt man wie oben. Obwohl die Reactionsmasse dunkelroth gefärbt war, ist der Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers und nachherigem Erhitzen bis 200° ganz wasserhell und besteht aus so reinem Dibromhydrin, dass es zu mehreren Zwecken anwendbar ist. Bei der Rectification im Vacuum destillirt alles mit Ausnahme einiger Tropfen constant über. Aus 450 g Glycerin wurden 132 g reines Dibromhydrin erhalten.

¹⁾ Hierbei gehen unter 100° kleine Mengen eines schweren, stark lichtbrechenden Liquidums, wahrscheinlich Allylbromid, über; vergl. Henry, Ann. Chem. Pharm. 154, 369.

Rother Phosphor kann auch in der angegebenen Weise angewandt werden, doch ist die Ausbeute um ein Drittel kleiner und das erhaltene Product viel unreiner.

Gegen Chromsäure und Salpetersäure als Oxydationsmittel verhält sich das α -Dibromhydrin ganz verschieden. Während die Chromsäure Dibromaceton erzeugt¹⁾, erhält man mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.48) als Hauptproduct eine brom- und stickstoffhaltige flüssige Verbindung, die im Vacuum destillirbar ist und constant bei 78—79⁰ unter einem Drucke von 18 mm siedet. Sie ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, besitzt einen scharfen Geruch und ist in Wasser unlöslich. Obwohl kaum eine Säure in eigentlichem Sinne, vermag sie sehr beständige intensiv gelbgefärbte Salze von grossem Krystallisationsvermögen zu erzeugen. Ueber die Oxydationsproducte des α -Dibromhydrins und über die Ergebnisse einer begonnenen Untersuchung seines Verhaltens zu metallischem Natrium, resp. Zinkstaub werde ich später berichten.

Helsingfors. Universitätslaboratorium, im August 1888.

535. Alex. Classen und R. Schelle: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

[Achte Mittheilung.]

[Aus dem anorganischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

I.

Ueber die Anwendbarkeit der Accumulatoren, System Farbaky und Schenek.²⁾

Die Herren Professoren Farbaky und Schenek in Schemnitz hatten die Freundlichkeit, dem einen von uns zwei Accumulatoren, wie solche zur Beleuchtung der Schemnitzer kg. ungarischen Bergakademie seit beinahe zwei Jahren in Gebrauch sind, zur Verfügung

¹⁾ Vergl. auch Markownikoff: Ann. Chem. Pharm. 208, 363.

²⁾ Vergleiche auch: Ueber die electrischen Accumulatoren von Farbaky und Schenek. Dingler's polyt. Journ. 257, 357; ferner Bericht über die Accumulatoren von Farbaky und Schenek von A. von Waltenhofen. Zeitschr. für Elektrotechnik 1886.