

Um nun das Jodnaphtalin vollkommen analysenrein zu erhalten, musste das beigemenigte Nitronaphtalin zu Amidonaphtalin reducirt werden. Zu diesem Zwecke wurde das oben erwähnte rothe Oel in einer Lösung von 50 g Eisenvitriol in ca. 500 ccm Wasser suspendirt und mit Ammoniak übersättigt¹⁾.

Durch Destillation im Wasserdampfstrom destillirt das Jodnaphtalin neben Amidonaphtalin über. Das Oel im Destillat wird abfiltrirt, mit Salzsäure übersättigt und durch abermalige Wasserdampfdestillation gereinigt. Es destillirt nun zuerst in sehr geringer Menge β -Jodnaphtalin²⁾ über; dieses scheidet sich in weissen Blättchen ab (Schmp. 54°). Bei weiterer Destillation erhält man sodann das α -Jodnaphtalin als farbloses Oel in grösseren Mengen.

Das Amidonaphtalin bleibt in Form des salzsauren Salzes im Destillationskolben zurück. Die Ausbeute an Jodnaphtalin betrug 15 g.

C₁₀H₇J. Ber. C 47.24, H 2.75, J 50.0.
Gef. » 47.26, » 3.01, » 50.6.

Aus den beschriebenen Versuchen geht demnach hervor, dass nach der angegebenen Methode besonders leicht die verschiedenen gemischt-aromatischen Kohlenwasserstoffe im Kern jodirt werden können. In Anbetracht der guten Ausbeuten und der schnellen Durchführbarkeit der Reaction dürfte dieselbe in manchen Fällen schneller zum Ziele führen, als die Einführung des Jodes über die Amidogruppe nach der sogenannten »Sandmeyer'schen Reaction«.

Freiburg i. B., Medicinisch-chem. Univ.-Lab. August 1900.

467. A. Edinger und P. Goldberg:

Ueber die Bromirung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Nachdem, wie in der vorangehenden Arbeit gezeigt ist, der Jodschwefel unter den dort erwähnten Bedingungen sich als ein geeignetes Jodirungsmittel für conjugirte Kohlenwasserstoffe bewährt hatte, wurde die Verwendung von Bromschwefel und Chlorschwefel unter analogen Bedingungen behufs Halogenisirung der genannten Kohlenwasserstoffe in's Auge gefasst. Hierbei zeigte sich, dass die Chlorirung vermittelt Chlorschwefel eine schlechte Ausbeute lieferte, dagegen ergaben die hier kurz angeführten Versuche mit Brom-

¹⁾ R. Gnœhm, diese Berichte 17, 754.

²⁾ Diese Berichte 14, 804.

schwefel ähnlich günstige Resultate, wie sie bei der Jodirung erzielt wurden. Dieses Verfahren scheint sich auch einfacher zu erweisen, als ein älteres¹⁾, nach welchem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumbromid und Natriumbromat das Brom auf aromatische Verbindungen in Reaction gebracht wurde.

Durch genaue Befolgung der unten beschriebenen Methode wurden fast nur Monobromproducte erhalten und zwar kernsubstituirt in einer nahezu quantitativen Ausbeute (85—95 pCt.) mit Ausnahme des Durols, bei dem bis jetzt stets das Dibromproduct isolirt wurde.

Etwa 100 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 werden mit einer Lösung von etwa 25 g des betreffenden Kohlenwasserstoffs in ca. 100 ccm Benzin überschichtet. Der Bromschwefel wird unter guter Kühlung innerhalb 2—3 Stunden im Ueberschuss hinzugefügt. Nachdem aller Bromschwefel eingetragen ist, wird die Benzinlösung abgehoben und zur Entfernung etwa nicht in Reaction getretenen Broms und der Stickoxyde mit Kalilauge geschüttelt. Nach Abdampfung des Benzins wird das Bromproduct mit Wasserdampf übergetrieben und über Kali fractionirt. Es wurden folgende Bromproducte auf diesem Wege hergestellt.

Brombenzol²⁾.

Auch hier erwies es sich, wie bei der Jodirung, als zweckmässig, statt des Lösungsmittels einfach einen Ueberschuss an Benzol in Anwendung zu bringen. Sdp. 157°.

C_6H_5Br . Ber. Br 50.95. Gef. Br 51.3.

Bromtoluol³⁾.

Es entsteht bekanntlich ein Gemenge von Ortho- und Para-Bromtoluol, welches fast völlig durch Ausfrieren getrennt werden kann⁴⁾.

Die Orthoverbindung siedet bei 181°.

C_7H_7Br . Ber. Br 46.78. Gef. Br 46.53.

Die Paraverbindung siedet bei 185° und schmilzt bei 28.5°.

C_7H_7Br . Ber. Br 46.78. Gef. Br 46.72.

Bromorthoxylol⁵⁾ (1, 2, 4), Sdp. 205°.

C_8H_9Br . Ber. Br 43.24. Gef. Br 43.17.

¹⁾ D. R.-P. 26642.

²⁾ Schramm, diese Berichte 18, 606.

³⁾ Hübner und Jannasch, Ann. d. Chem. 170, 117.

⁴⁾ Apparat von Michaelis und Gentzken, Ann. d. Chem. 242, 165.

⁵⁾ Jacobsen, diese Berichte 17, 2372.

Brommetaxylo¹⁾ (1, 3, 4), Sdp. 205°.

C_8H_9Br . Ber. Br 43.24. Gef. Br 43.05.

Bromparaxylo²⁾ (1, 4, 2), Sdp. 205°.

C_8H_9Br . Ber. Br 43.24. Gef. Br 43.6.

Brommesitylen³⁾, Sdp. 225°.

$C_9H_{11}Br$. Ber. Br 40.20. Gef. Br 40.56.

Dibromdurol (Ausnahme⁴⁾).

Nach dem Abdampfen des Benzins wird die zurückbleibende Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt. Lange, weisse Nadeln vom Schmp. 196°.

$C_{10}H_{12}Br_2$. Ber. Br 54.79. Gef. Br 54.44.

Brompentamethylbenzol⁵⁾.

Wird nach dem Abdampfen des Benzins aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 160,5°.

$C_{11}H_{15}Br$. Ber. Br 35.24. Gef. Br 34.95.

Bromnaphthalin⁶⁾.

Auch hier entsteht als Nebenproduct in geringer Menge (etwa 5 pCt.) Nitronaphthalin, welches durch Reduction mittels Eisensulfat und Ammoniak⁷⁾ entfernt wird.

Das Bromnaphthalin siedet unter 17 mm Druck bei 168°.

$C_{10}H_7Br$. Ber. Br 38.64, C 57.97, H 3.38.

Gef. » 38.41, » 57.72, » 3.59.

Freiburg i. Br., im August 1900.

¹⁾ Fittig, Ann. d. Chem. 147, 41.

²⁾ Fittig und Jannasch, Ann. d. Chem. 151, 283. Jannasch, Ann. d. Chem. 171, 82. Jacobsen, diese Berichte 17, 2379; 18, 356.

³⁾ Schramm, diese Berichte 19, 212.

⁴⁾ Fittig und Jannasch, Zeitschr. f. Chem. 1870, 161; Friedel und Crafts, Ann. ch. (6) 1, 515. Jacobsen, diese Berichte 20, 2838.

⁵⁾ Friedel und Crafts, Ann. ch. (6) 1, 473.

⁶⁾ Otto, Ann. d. Chem. 147, 175. Merz und Weith, diese Berichte 10, 756.

⁷⁾ Siehe Jodnaphthalin.