

469. Wilhelm Steinkopf: Ueber die Darstellung von
Monobrom- und Dibrom-Acetonitril.

[Aus dem chemischen Institut der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 22. Juli 1905.)

Monobrom-acetonitril.

Monobromacetonitril ist bisher nur von Henry¹⁾ beschrieben worden, der es aus Jodacetonitril und Bromwasser hergestellt hat. Ich versuchte, es auf einem näheren Wege zu gewinnen, und zwar zuerst aus Chloracetonitril mit Hilfe von Bromkalium. Aber selbst nach 4-maligem, stundenlangem Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Bromkalium in Methylalkohol erhielt ich ein Product, das statt 66.67 pCt. Brom nur 65.4 pCt. besass, also noch nicht rein war.

Ich versuchte daher, vom Bromacetamid durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid zum reinen Nitril zu gelangen. Von den bekannten Methoden²⁾ zur Darstellung von Bromacetamid ist die ausbeutereichste (ich erhielt 51 pCt. der Theorie) die Einwirkung von trockenem Ammoniak bei -10° auf in Benzol gelöstes Bromacetylbromid. Trotzdem ist vielleicht die Methode von Papendieck³⁾, das Amid aus dem Ester darzustellen, vorzuziehen, weil der Ester käuflich zu haben ist. obwohl ich dabei nur bis zu 32 pCt. Ausbeute erhielt. Es ist gut, nicht, wie Papendieck angiebt, mit 10-procentigem, sondern mit 20-procentigem Ammoniak in Eis-Kochsalz-Kältemischung zu arbeiten.

Zur Darstellung des Nitrils wurden 10 g trocknes Amid mit 8 g Phosphorsäureanhydrid innig gemischt und im luftverdünnten Raume trocken destillirt. Das übergehende, gelbe Oel wurde über wenig Phosphorsäureanhydrid rectificirt und lieferte ein schwach gelbliches, stechend riechendes, die Augen zu Thränen reizendes Destillat vom Sdp. $60-62^{\circ}$ bei 24 mm Druck.

0.1740 g Subst.: 0.1275 g CO_2 , 0.0310 g H_2O . — 0.1065 g Subst.: 11.2 ccm N (30° , 758 mm). — 0.1025 g Subst.: 0.1599 g AgBr.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{NBr}$. Ber. C 20.00, H 1.67, N 11.66, Br 66.67.

Gef. » 19.98, » 1.97, » 11.38, » 66.39.

Das Product ist also reines Monobromacetonitril.

¹⁾ Henry, Bull. soc. chim. 47, 400 [1887].

²⁾ Kessel, diese Berichte 11, 2116 [1878]. Papendieck, diese Berichte 25, 1160 [1892]. Bischoff, diese Berichte 30, 2311 [1897].

³⁾ Papendieck, loc. cit.

Dibrom-acetonitril.

Nach der Vorschrift J. van't Hoff's¹⁾ soll dieser Körper bei der Einwirkung von Brom auf Cyanessigsäure entstehen. Er beschreibt ihn als eine bei 142° schmelzende Verbindung. Ich habe Brom auf Cyanessigsäure bei tieferer und höherer Temperatur, in wässriger und in ätherischer Lösung einwirken lassen, dabei aber niemals den von van't Hoff beobachteten Geruch nach Bromoform wahrgenommen und auch nicht einen Körper vom Schmp. 142°, sondern ein Product erhalten, das, in Aether gelöst und mit Ligroïn fractionirt gefällt, sich in zwei Körper trennen liess, von denen der eine, seiner Menge nach gering und daher nicht weiter untersucht, bei 86°, der andere bei 151—153° schmolz und der Analyse nach das längst bekannte Dibromacetamid war.

0.1228 g Sbst.: 0.0496 g CO₂, 0.0176 g H₂O. — 0.9868 g Sbst.: 55.7 ccm N 25°, 761 mm). — 0.1470 g Sbst.: 0.2540 g AgBr.

C₂H₃ONBr₂. Ber. C 11.06, H 1.38, N 6.45, Br 73.73.

Gef. » 11.02, » 1.59, » 6.31, » 73.53.

Zur Darstellung dieses Amids, aus dem ich das Nitril gewinnen wollte, wählte ich später die Methode von Demole²⁾, welche vom Dibromacetylbromid ausgeht, das man sehr leicht durch Einwirkung von Sauerstoff auf Tribromäthylen erhalten kann. Dibromacetylbromid wird zweckmässig in wenig Wasser suspendirt und dann unter guter Kühlung soviel 25-procentiges Ammoniak gefügt, dass das ganze Oel zu einer festen Masse wird. Es wird dann so oft mit Aether extrahirt, bis dieser keinen festen Körper mehr aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Amid in einer Ausbeute bis zu 63 pCt. Einmal umkrystallisirt, zeigt es den Schmp. 155—156°.

0.1124 g Sbst.: 0.1938 g AgBr.

C₂H₃ONBr₂. Ber. Br 73.73. Gef. Br 73.38.

20 g des Rohproductes wurden in zwei Portionen mit je 10 g Phosphorsäureanhydrid im luftverdünnten Raume trocken destillirt. Es wurden 11.5 g eines gelben Oeles erhalten, das unter Zusatz von etwas Phosphorsäureanhydrid der Rectification im Vacuum unterworfen wurde. Die Hauptmenge siedete hierbei von 67—69° bei 24 mm Druck (Ausbeute 4.55 g) und stellte ein gelbliches, stechend riechendes und die Augen zu Thränen reizendes Oel dar.

0.2412 g Sbst.: 0.1037 g CO₂, 0.0163 g H₂O. — 0.2504 g Sbst.: 15.6 ccm N 27°, 760 mm). — 0.2408 g Sbst.: 0.4565 g AgBr.

C₂H₃NBr₂. Ber. C 12.06, H 0.63, N 7.03, Br 80.39.

Gef. » 11.72, » 0.75, » 6.88, » 80.69.

¹⁾ J. van't Hoff, diese Berichte 7, 1382, 1571 [1874].

²⁾ Demole, diese Berichte 11, 318 [1878].

Das Oel ist hiernach zweifellos Dibromacetonitril, und der von J. van't Hoff hierfür gehaltene Körper vom Schmp. 142° dürfte wohl nichts anderes als unreines Dibromacetamid (Schmp. $155\text{--}156^{\circ}$) gewesen sein. Ein Schmelzpunkt von 142° für Dibromacetonitril ist schon aus Analogiegründen so gut wie ausgeschlossen.

Hrn. Karl Warth, der mich bei einem Theil der Arbeit unterstützt hat, sage ich dafür besten Dank.

470. L. Spiegel: Bildung höherer Eiweisskörper aus Peptonen¹⁾.

(Eingegangen am 24. Juli 1905.)

Der Aufbau von Polypeptiden aus Aminosäuren durch E. Fischer scheint den Weg zur Synthese echter Peptone, dieser letzten noch eiweissartigen Spaltproducte der höheren Eiweisskörper, zu weisen. Erfüllt sich diese Erwartung, dann bedarf es nur noch der Auffindung eines einfachen, durchsichtigen, chemischen Processes, der vom Pepton zum eigentlichen Eiweiss führt, um die Lösung eines so heiss umrungenen Problems, wie es die Synthese der Eiweisskörper bietet, zu vollenden. Einen solchen Process glaube ich gefunden zu haben.

Nehmen wir die Peptone als Bausteine der Molekeln höherer Eiweisskörper an, so können wir uns ihre Verkettung durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Kohlenstoff-Atome vermittelt denken. Liegt eine Sauerstoffverkettung vor, dann sollte sie durch Condensation von Peptonmolekeln unter Wasserabspaltung realisirbar sein. Dementsprechend beruhen die ältesten Versuche auf der Anwendung wasserentziehender Mittel. Im Jahre 1878 gelangten etwa gleichzeitig Henninger²⁾ und Hofmeister³⁾ zu albuminatähnlichen Eiweisskörpern aus gewöhnlichem, wesentlich aus Albumosen bestehendem Pepton, indem Henninger Essigsäureanhydrid bei 80° einwirken liess, Hofmeister lediglich höhere Temperatur, 140° während längerer Zeit oder $160\text{--}170^{\circ}$ während kürzerer, als Anhydrisierungsmittel benutzte. Ist dieses Ergebniss an sich interessant, so ist doch zu beachten, dass die angewendeten, sehr energischen Mittel von den beim natürlichen Aufbau der Eiweisskörper zur Verfügung stehenden sehr weit abweichen und daher dem Biologen wenig Befriedigung gewähren. Dies

¹⁾ Eine vorläufige Mittheilung wurde der Abtheilung Chemie der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte 1904 gemacht.

²⁾ Henninger, Compt. rend. 86, 1464.

³⁾ Hofmeister, Zeitschr. für physiol. Chem. 2, 206.