

468. C. Paal und Gustav Kühn:

Ueber Organosole und Gele des Bromnatriums.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August 1906.)

Im Anschluss an die vorstehende Untersuchung und eine frühere des Einen von uns ¹⁾ haben wir das Verhalten bromsubstituierter, organischer Verbindungen gegen in indifferenten Medien dargestellten Natriummalonsäureester geprüft und hierbei ganz ähnliche Erscheinungen beobachten können wie bei Anwendung der analogen Chlorsubstitutionsproducte. Wir liessen Bromessigester, Acetylbromid und Phenacylbromid auf die genannte Natriumverbindung einwirken und gelangten so wie bei den analogen Chlorderivaten zu colloidalen Flüssigkeiten, aus denen durch Petroläther die Adsorptionsverbindungen des colloidalen Bromnatriums mit organischer Substanz abgeschieden wurden. Ebenso konnte auch das Auftreten der charakteristischen Bromnatrium-Gele, die denen des Kochsalzes gleichen, beobachtet werden. Die Organosole des Bromnatriums sind noch labiler als jene des Chlornatriums. Diese geringe Beständigkeit äussert sich besonders in dem leichteren und rascheren Uebergang vom Sol- in den Gel-Zustand. Eine theilweise Umwandlung in die krystallinische Modification wird schon durch sehr geringe Mengen von Wasser veranlasst, die sich schwer vollständig ausschliessen lassen. Es ist daher auch schwieriger, bei der Reaction zwischen bromsubstituirten, organischen Verbindungen und Natriummalonsäureester Organosole zu erhalten, die im durchfallenden Licht völlig klar erscheinen. Spuren von Wasser verursachen schon die Ausscheidung von feinvertheiltem, krystallinischem Bromnatrium, das die colloidalen Lösungen trübt. Durch Sedimentation oder rasches Filtriren unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit lassen sich diese meist geringen Trübungen in der Regel beseitigen. Die durch Petroläther in den colloidalen Lösungen erzeugten Niederschläge bestehen wesentlich aus colloidalem Bromnatrium, das jedoch stets auch organische Substanz adsorbiert enthält. Letztere besteht zum Theil aus dem Natriumsalz einer wahrscheinlich durch Condensation entstandenen, sauren Substanz, welche der Träger der gelb-orangen Färbung der Organosole und Gele ist.

Dass auch bei der Einwirkung bromsubstituierter, organischer Verbindungen auf in indifferenten Medien dargestellten Natriummalonsäureester keine Additionsproducte im Sinne A. Michael's ²⁾ ent-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1436 [1906]. ²⁾ Diese Berichte 38, 3217 [1905].

stehen, geht aus dem hohen Bromnatriumgehalt der durch Petroläther erhaltenen Fällungen und ihrer Fähigkeit hervor, sich in frischem Zustande mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder in Benzol u. s. w. zu lösen.

Natrium-malonsäureester und Bromessigester.

I. 5 g Malonsäureester wurden in 20 g Benzol gelöst und mit 0.7 g Natrium unter Erwärmen in die Natriumverbindung übergeführt. Zum erkalteten Reactionsproduct wurden 5.4 g Bromessigester gegeben. Die Mischung erwärmt sich und bedarf zur Vollendung der Reaction keiner äusseren Wärmezufuhr.

Es entstand eine im auffallenden Licht opalisirende, orange gefärbte Flüssigkeit, die bei sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit fast vollständig frei von suspendirtem Bromnatrium ist und im durchfallenden Licht klar erscheint. Durch Fällung mit dem 5—6 fachen Volumen leichtflüchtigen Petroläthers schied sich das Organosol des Bromnatriums in weissen Flocken aus, die sich, frisch gefällt, fast vollständig wieder in Benzol mit den ursprünglichen Eigenschaften lösten. Die Fällung wurde unter einer Glasglocke abfiltrirt, mit Petroäther ausgewaschen und in vacuo getrocknet. Sie bildete in trockenem Zustande eine amorphe, gelbe, leicht zerreibliche Masse, die sich nur mehr wenig in Benzol, dagegen leicht in Wasser bis auf eine geringe Trübung zu einer gelben Flüssigkeit löste. Letztere wurde wie die wässrige Lösung der analogen Chlornatriumfällungen (l. c.) beim Ansäuern entfärbt.

0.3670 g Sbst.: 0.5398 g AgBr. — 0.3965 g Sbst.: 0.2498 g Na_2SO_4
Gef. NaBr 80.38, Na 20.48.

Dem gefundenen Bromnatriumgehalt entsprechen 17.9 pCt. Na: 2.6 pCt. Na sind daher an organische Substanz gebunden in der Adsorptionsverbindung enthalten.

Ein Additionsproduct aus Bromessigester und Natriummalonsäureester von der Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{BrNa}$ im Sinne A. Michael's (l. c.) würde nur 20.5 pCt. Bromnatrium enthalten.

Wird die colloïdale Lösung, wie sie durch Einwirkung von Bromessigester und Natriummalonester in Benzol erhalten wird (s. o.), einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so verwandelt sich das Organosol in das Gel, das sich als voluminöse, orangefarbige Gallerte ausscheidet.

II. In der vorstehenden Mittheilung wurde die Einwirkung von Chloressigester auf in Ligroïn dargestellten Natriummalonester beschrieben (s. Vers. II), wobei eine milchige Flüssigkeit entstand, die mit Benzol eine colloïdale Lösung gab. Es war somit das Organosol des Chlornatriums das sich in Ligroïn nicht oder nur wenig löste, in feiner

Vertheilung abgeschieden und vom Benzol colloidal gelöst worden. Als dieser Versuch unter denselben Bedingungen mit Bromessigester ausgeführt wurde, entstand ebenfalls eine gelblich gefärbte, milchige Flüssigkeit, die aber bald sedimentirte. Das Sediment war in Benzol unlöslich, es hatte also eine rasche Umwandlung in das Gel stattgefunden. Es wurde abfiltrirt, mit Benzol ausgewaschen und in vacuo getrocknet. Im Filtrat entstand durch Petroläther keine Fällung.

0.3132 g Sbst.: 0.4898 g AgBr.

Gef. NaBr 85.56.

III. Der Versuch wurde wie der vorhergehende ausgeführt, nur fand die Einwirkung des Natriums (0.7 g) auf den Malonester (5 g) nicht in Ligroïn, sondern in einer Mischung von 10 g Ligroïn und 20 g Benzol statt. Auf Zusatz von 5.4 g Bromessigester entstand unter Erwärmung wieder eine milchige Flüssigkeit, die ebenfalls nach einiger Zeit das gelblich-weiße, in Benzol unlösliche Gel absetzte, das mit Benzol ausgewaschen und in vacuo getrocknet wurde. Im Filtrat entstand durch Petroläther keine Fällung mehr.

0.2296 g Sbst.: 0.3696 g AgBr.

Gef. NaBr 87.97.

Das in fester Form bei der Reaction ausgeschiedene Organosol des Bromnatriums ist daher im Gegensatz zu dem unter gleichen Bedingungen entstandenen Chlornatriumsol (s. Vers. II d. vorangehend. Mittheilg.) höchst unbeständig und geht rasch in den Gelzustand über.

IV. 0.7 g Natrium wurden auf 5 g Malonester, in 30 g Xylol gelöst, zur Einwirkung gebracht und dann 5.4 g Bromessigester zugefügt. Es entstand eine klare, im reflectirten Licht opalisirende Lösung, die aber nach kurzer Zeit das Gel als voluminöse, gelbe Gallerte ausschied, die mit Xylol decantirt, dann filtrirt, mit diesem Lösungsmittel ausgewaschen und in vacuo getrocknet wurde. Im trocknen Zustande bildete das Gel eine amorphe, gelbe Masse.

0.2590 g Sbst.: 0.3722 g AgBr.

Gef. NaBr 74.34.

Natrium-malonsäureester und Acetylbromid.

V. Aus 0.7 g Natrium und 5 g Malonester, in 30 g Benzol gelöst, wurde die Natriumverbindung dargestellt und zu dieser 3.8 g Acetylbromid, das mit 20 g Benzol verdünnt war, portionsweise gegeben. Es entstand anfänglich die charakteristische, colloïdale Lösung, die aber rasch das Gel in Gestalt einer Gallerte abschied, welche mit Benzol decantirt, auf dem Filter ausgewaschen und in vacuo getrocknet und so als rosa gefärbte, amorphe Substanz erhalten wurde.

0.2982 g Sbst.: 0.5294 g AgBr.
Gef. NaBr 97.25.

Natrium-malonsäureester und Phenacylbromid.

VI. Wurde wie der vorstehende Versuch ausgeführt (3 g Malonester, 0.43 g Natrium, 30 g Benzol). An Stelle des Acetylbromids kamen 3.8 g Phenacylbromid, in 10 g Benzol gelöst, zur Einwirkung. Die Reaction vollzieht sich rasch ohne äusserliche Wärmezufuhr. Es entstand eine im durchfallenden Licht klare, gelbe, opalisirende Flüssigkeit, die, mit dem mehrfachen Volumen Petroläther versetzt, sich sofort trübte und alsbald das Organosol in weissen Flocken abschied. Sie wurden abfiltrirt, in vacuo getrocknet und bildeten dann eine schwach gelbliche, amorphe, in Benzol unlösliche Masse.

0.2184 g Sbst.: 0.3048 g AgBr.
Gef. NaBr 76.46.

Wie aus vorstehenden Versuchen hervorgeht, sind die Organosole des Bromnatriums weit weniger beständig als die des Kochsalzes. Es war daher zu erwarten, dass sich Jodnatrium noch schwieriger in colloïdalem Zustande erhalten lassen würde. In der That ist es uns unter den verschiedensten Versuchsbedingungen niemals gelungen, ein Organosol oder Organogel des Jodnatriums zu erhalten.

Wir liessen auf in Benzol oder Xylol dargestellten Natrium-malonester Jod, in Benzol gelöst, Jodäthyl und β -Jod-propionsäureester einwirken. Stets schied sich das bei diesen Umsetzungen entstandene Jodnatrium krystallinisch aus.

Auch die Einwirkung von β -Jod-propionsäureester auf in Benzol dargestellten Natrium-benzoylessigester und Dinatrium-acetondicarbonsäureester führte nur zu krystallinischem Jodnatrium.

469. J. J. von Boguski: Ueber Dibenzyl-naphtalin.

(Eingegangen am 30. Juni 1906.)

Das Chloratom im Benzylchlorid unterliegt bekanntlich mit Leichtigkeit einer grossen Zahl von Austauschreactionen; diese treten z. B. bei der Condensation mit Kohlenwasserstoffen ein. Um sie herbeizuführen, ist die Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht erforderlich, es genügt vielmehr das Vorhandensein von sehr feinem Aluminiumpulver.

Diese Thatsache habe ich mehrmals constatirt, indem ich Benzylchlorid mit 1. Benzylchlorid selbst, 2. Benzol, 3. Toluol, 4. Naphtalin und 5. mit Anthracen condensirte.