

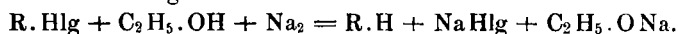
646. A. Stepanow: Ueber die Halogenbestimmung in organischen Verbindungen mittels metallischen Natriums und Aethylalkohol.

[Aus dem medic.-chem. Universitätslaboratorium Moskau.]

(Eingegangen am 22. October 1906.)

Ich beschäftige mich seit einiger Zeit mit der Frage über die Ersetzbarkeit des Halogens im Benzolkerne¹⁾ durch Wasserstoff; hierbei konnte ich nicht ausser Acht lassen, dass metallisches Natrium und Alkohol eine stark hydrogenisirende Wirkung ausübt, welche sogar bei der Reaction auf Benzolabkömmlinge auftritt (Ladenburg, Wysznegradsky u. A.). Obwohl diese Reaction zu Hydrirungszwecken öfters benutzt wird, konnte ich in den Literaturangaben nur wenig über ihre Verwendbarkeit zur Halogenabspaltung finden: so hat Baeyer²⁾ Indol erhalten, als er auf eine erhitzte alkoholische Lösung von Chloroxyindolchlorid metallisches Natrium einwirken liess. Es schien mir daher von Interesse, die Reaction von metallischem Natrium und Aethylalkohol zum Zweck der Abspaltung von Halogenen bei aromatischen Verbindungen zu benutzen und sie quantitativ zu verfolgen.

Zu diesem Zwecke führt man ein Gläschen mit der eingewogenen Substanz in einen Erlenmeyer-Kolben, der 20—40 ccm Aethylalkohol (98 pCt.) enthält, ein. Der Kolben wird mit einem recht langen Kühler versehen und auf ein Wasserbad gestellt. Das metallische Natrium wird im grossen Ueberschuss, um fortwährend eine starke Reaction aufrecht zu erhalten, durch den Kühler hineingebracht. Die Menge des Natriums ist etwa 25 Mal so gross, wie sie nach der folgenden Gleichung erforderlich wäre:



Nach der Auflösung des Natriums wird der Kolbeninhalt mit 20—40 ccm Wasser verdünnt und der Alkohol abdestillirt. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit verdünnter Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und die abgespaltene Halogenmenge nach Volhard titrirt. Die bei dieser Arbeit benutzten Präparate sind sämmtlich von Kahlbaum bezogen und sorgfältigst gereinigt worden.

Chlorbenzol. Ber. Cl 31.52.			Hexachlorbenzol. Ber. Cl 74.71.		
Sbst.	Gef. Cl	Diff.	Sbst.	Gef. Cl	Diff.
1. 0.3684	31.56	+ 0.04 pCt.	1. 0.2684	74.62	— 0.09 pCt.
2. 0.4060	31.52	± 0 »	2. 0.2130	74.55	— 0.16 »
3. 0.3019	31.51	— 0.01 »	3. 0.2816	74.52	— 0.19 »
			4. 0.2308	74.60	— 0.11 »

¹⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 37, 12.

²⁾ Diese Berichte 12, 459 [1879].

Brombenzol. Ber. Br 50.94.			<i>p</i> -Chlortoluol. Ber. Cl 28.03.		
Sbst.	Gef. Br	Diff.	Sbst.	Gef. Cl	Diff.
1.	0.3267	50.70 — 0.24 pCt.	1.	0.5724	28.00 — 0.03 pCt.
2.	0.4050	50.74 — 0.20 »	2.	0.4856	27.90 — 0.13 »
3.	0.4130	50.87 — 0.07 »	3.	0.3648	27.89 — 0.14 »
			4.	0.4192	27.95 — 0.08 »

<i>p</i> -Chlornitrobenzol. Ber. Cl 22.50.			α -Bromnaphthalin. Ber. Br 38.63.		
Sbst.	Gef. Cl	Diff.	Sbst.	Gef. Br	Diff.
1.	0.1028	22.28 — 0.22 pCt.	1.	0.5676	38.53 — 0.10 pCt.
2.	0.1800	22.48 — 0.02 »	2.	0.3620	38.66 + 0.03 »
3.	0.3990	22.38 — 0.12 »	3.	0.4238	38.59 — 0.04 »
4.	0.2026	22.45 — 0.05 »	4.	0.4578	38.63 — 0.20 »

Bei der Reaction auf *p*-Chlornitrobenzol wird anfangs die Nitrogruppe¹⁾ reducirt, was durch die Farbenänderung der Flüssigkeit ersichtlich wird; die beim Beginn der Reaction ungefärbte alkoholische Lösung von Chlornitrobenzol wird nach und nach gelb bis braun und endlich roth; nachdem darauf allmählich Entfärbung eingetreten ist, lässt man metallisches Natrium in der zur Chlorabspaltung nöthigen Menge (siehe oben) einwirken.

Aus diesen Zahlen lässt sich ohne weiteres folgern, dass bei der Einwirkung von metallischem Natrium und Aethylalkohol eine vollständige Abspaltung des Benzolhalogens erzielt wird. Man kann mit vollem Recht diese Reaction wegen ihrer leichten und raschen Ausführbarkeit und der Genauigkeit der dabei erhaltenen Resultate als eine bequeme Methode zur quantitativen Halogenbestimmung betrachten.

Wie bekannt, hat Kekulé²⁾ im Jahre 1861 zur Halogenbestimmung in Substitutionsproducten der Fettreihe die Methode der Halogenabspaltung durch mehrstündige Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser verwendet.

Da aber Verbindungen, welche Halogen im aromatischen Kern enthalten, durch Natriumamalgam und Wasser das Halogenatom nicht abspalten, kann hier die Methode Kekulé's nicht in Anwendung kommen; diese ist also nur eines beschränkten Gebrauchs fähig.

Im Gegensatz hierzu soll die oben beschriebene Methode eine allgemeine Verwendung finden.

Moskau. Med.-chem. Universitätslaboratorium.

1) Brand, Journ. für prakt. Chem. 67, 145.

2) Ann. d. Chem. 360, Supplementsband [1861].