

407. Wilhelm Steinkopf: Über das Anhydrid der Brom-essigsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1912.)

Naumann¹⁾, der im Jahre 1864 die Einwirkung von Bromacetylbromid auf Natriumacetat untersuchte, fand, daß bei Anwendung äquimolekularer Mengen bei der Destillation des Gemisches das Thermometer rasch 130° zeigt, um dann ziemlich gleichmäßig bis auf etwa 220° zu steigen. Von 170° an beobachtete er Zersetzung; bei 200° traten schwer kondensierbare Zersetzungsprodukte auf; es hinterblieb ein verkohlter Rückstand. Als Reaktionsprodukte fand Naumann, außer etwas nicht in Reaktion getretenem Bromacetylbromid, Essigsäureanhydrid, Bromessigsäure und wahrscheinlich das gemischte Anhydrid der Essigsäure und Bromessigsäure; letzteres konnte er allerdings nicht rein darstellen.

Im Gegensatz dazu gibt H. Gal²⁾ an, daß bei der Rektifikation der durch Destillation von Bromacetylbromid und Natriumacetat entstehenden Flüssigkeit von 137—240° hauptsächlich Essigsäureanhydrid übergeht, während bei 245° konstant Bromessigsäureanhydrid destilliert. Nach Gal ist Bromessigsäureanhydrid flüssig.

Ich habe, da ich Bromessigsäureanhydrid benötigte, die Reaktion nachgeprüft und dabei dasselbe Resultat wie Naumann erhalten. Die Temperatur stieg gleichmäßig bis auf etwa 220°; dann trat, nachdem sich schon vorher Zersetzungsdämpfe gezeigt hatten, völlige Verkohlung des noch im Kolben befindlichen Rückstandes ein. Ich habe daher versucht, das Bromessigsäureanhydrid aus Bromacetylbromid und bromessigsaurem Natrium, das man nach der Vorschrift von Bischoff und Walden³⁾ leicht erhalten kann, darzustellen. Destilliert man die äquimolekulare Mischung beider im Vakuum, so erhält man ein Destillat, aus dem man durch wiederholtes Fraktionieren eine beträchtliche, bei 12.5 mm Druck bei 133—135° siedende Fraktion gewinnen kann, die bei einigem Stehen im Gegensatz zur Angabe von H. Gal völlig zu einer weißen, bei 41—42° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Durch Analyse und sein chemisches Verhalten erwies sich der Körper als das Anhydrid der Bromessigsäure.

Destilliert man das feste Bromessigsäureanhydrid unter Atmosphärendruck, so beginnt es bei 211° zu sieden; das Thermometer

¹⁾ Naumann, A. 129, 273 [1864]. ²⁾ Gal, C. r. 71, 272 [1870].

³⁾ Bischoff und Walden, A. 279, 46 [1894].

steigt dann rasch an, und die Hauptmenge geht bei 230—242°, also völlig inkonstant, über. Das schwach gelbe Destillat erstarrt auch nach längerem Stehen selbst beim Impfen mit etwas reinem Anhydrid nicht mehr. Das zeigt, daß Bromessigsäureanhydrid sich unzersetzt unter Atmosphärendruck nicht destillieren läßt; Gal kann es also bei seiner Darstellungsweise in reinem Zustande überhaupt nicht bekommen haben.

Indessen gelingt es doch, aus Bromacetylbromid und Natriumacetat reines Bromessigsäureanhydrid, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, zu gewinnen, wenn man analog der Darstellung von α -Bromisobuttersäureanhydrid¹⁾ die Destillation im luftverdünnten Raume vornimmt. Durch mehrmaliges sorgfältiges Fraktionieren erhält man dann bei 133.5—135° (13 mm) konstant siedendes Bromessigsäureanhydrid ebenfalls als festen, bei 41—42° schmelzenden Körper.

Schließlich läßt sich Bromessigsäureanhydrid auch analog der Gewinnung von Chloressigsäureanhydrid²⁾ durch Destillation von Bromessigsäure mit Phosphorpenoxyd im Vakuum darstellen, auch hier allerdings in nur geringer Ausbeute.

Das Brom-essigsäure-anhydrid löst sich in kaltem Wasser langsam, in warmem rasch auf. An der Luft zerfließt es schnell. Bei längerem Stehen tritt auch im Dunkeln und unter Luftabschluß Dunkelfärbung ein. Es riecht stechend. Mit Ammoniak liefert es Brom-acetamid vom Schmp. 91—92° (angegeben 91°). Beim Erwärmen mit Glykol entsteht in guter Ausbeute Brom-essigsäure-äthylenester (Äthylen-bis-bromacetat), ein Körper, der von Vorländer³⁾ aus Glykol und Bromacetylbromid in nur geringer Menge erhalten wurde, während in der Hauptsache Bildung von Bromessigsäure- β -bromäthylester eintrat.

Experimentelles.

Bromacetylbromid und bromessigsäures Natrium.

Äquimolekulare Mengen geulvertes, bromessigsäures Natrium und Bromacetylbromid werden im Vakuum destilliert. Nach einem verhältnismäßig geringen Vorlauf geht das meiste bei 142—145° (14 mm) über. Aus der so erhaltenen, farblosen Flüssigkeit werden durch mehrmaliges Destillieren die Fraktionen vom Sdp. 130—133°, 133—135° und 135—138° (12.5 mm) herausfraktioniert. Alle drei erstarren nach einigem Stehen zu einer weißen, bei 41—42° schmelzenden Krystallmasse. Ausbeute etwa 59 % der Theorie. Zur

¹⁾ Bischoff und Walden, B. 27, 2951 [1894].

²⁾ Bischoff und Walden, l. c., 2949.

³⁾ Vorländer, A. 280, 198 [1894].

Analyse wurde Fraktion 133–135°, die bei weitem am größten war, verwendet.

0.6036 g Sbst.: 0.4049 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.2731 g Sbst.: 0.3945 g AgBr.

C₄H₄O₃Br₂. Ber. C 18.46, H 1.54, Br 61.53.

Gef. » 18.30, » 1.54, » 61.45.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, kaum in kaltem und ziemlich wenig in heißem Ligroin.

Bromacetylbromid und Natriumacetat.

Zu 40 g entwässertem, gepulvertem Natriumacetat werden nach und nach 100 g Bromacetylbromid unter Umschütteln gegeben. Die Masse, die sich stark erwärmt, wird im Vakuum destilliert. Dabei treten geringe Mengen weißer Dämpfe auf; eine Verkohlung des Rückstandes findet nicht statt. Aus dem schwach gelben, an der Luft rauchenden Destillat (69 g) wird durch mehrmalige Destillation die Fraktion vom Sdp. 133.5–135° (13 mm) herausfraktioniert. Sie erstarrt nach einigem Stehen oder rascher beim Impfen mit etwas reinem Bromessigsäureanhydrid zu Krystallen vom Schmp. 41–42°. Ausbeute 3.5 g.

0.1494 g Sbst.: 0.2154 g AgBr.

C₄H₄O₃Br₂. Ber. Br 61.53. Gef. Br 61.34.

Bromessigsäure und Phosphorpentoxyd.

50 g Bromessigsäure und 50 g Phosphorpentoxyd werden nach innigem Mischen im Vakuum destilliert. Dabei geht unter teilweiser Zersetzung (Verkohlung und Bildung nicht kondensierbarer Gase) ein gelbes Destillat über. Durch Herausarbeiten der Fraktion 133–135° (12.5 mm) erhält man 6 g Bromessigsäureanhydrid vom Schmp. 41–42°.

0.1738 g Sbst.: 0.2546 g AgBr.

C₄H₄O₃Br₂. Ber. Br 61.53. Gef. Br 62.33¹⁾.

Brom-essigsäure-äthylenester, (—CH₂.O.COCH₂Br)₂.

20 g Bromessigsäureanhydrid und 3 g Äthylenglykol (Theorie = 2.38 g) werden im Kölbchen mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr etwa 3 Stunden auf 80–85° erwärmt. Die schwere, gelbliche Flüssigkeit wird zur Entfernung entstandener Bromessigsäure mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, in etwas Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum fraktioniert. Nach einem relativ geringen Vorlauf siedet fast das Ganze konstant bei 175–178° (14 mm); die Hauptmenge geht

¹⁾ Der etwas zu hohe Bromgehalt konnte auch durch mehrfaches Fraktionieren nicht entfernt werden. Ebenso konnte die Ausbeute durch längeres Erwärmen des Bromessigsäure-Pentoxyd-Gemisches auf 100° vor dem Destillieren nicht verbessert werden.

bei 176.5—177.5° über¹⁾. Ausbeute 7 g = 60% der Theorie. Die erhaltene schwere Flüssigkeit zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie das von Vorländer¹⁾ beschriebene Äthylenbisbromacetat.

0.2120 g Sbst.: 0.2616 g AgBr.

$C_6H_8O_4Br_2$. Ber. Br 52.62. Gef. Br 52.50.

408. Otto Ruff: Über die Zustandsdiagramme des Kohlenstoffs mit Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan²⁾.

[Aus dem Anorg. und Elektrochem. Labor. der Techn. Hochschule zu Danzig.]
(Eingegangen am 15. Oktober 1912, vorgetr. am 15. Oktober 1912 vom Verf.)

Die elektrischen Vakuumöfen geben uns die Möglichkeit, Temperaturen bis zu etwa 2700° zu erreichen und konstant zu halten. Mit der Schaffung dieser Öfen ist uns ein Temperaturgebiet für selbst quantitative Arbeit erschlossen worden, in dem bis dahin Versuche nur in rohester qualitativer Form möglich waren. Die Öfen haben den Nachteil, oberhalb etwa 2400—2600° selbst bei bestem Vakuum mit den Dämpfen derjenigen Stoffe in merkbarer Konzentration erfüllt zu sein, die in ihnen als Heizwiderstände Verwendung finden — mit Kohledämpfen von etwa 2600° ab im Falle der Kohlerohr-Kurzschlußöfen, mit Wolframdämpfen von etwa 2400° ab im Falle der Wolframrohr-Kurzschlußöfen. Ist das Vakuum in den Öfen weniger gut, so bilden sich im Kohlerohr-Ofen, der Luft und Feuchtigkeit enthält, Kohlenoxyd, Cyan und Kohlenwasserstoffe in um so größerer Konzentration, je schlechter das Vakuum und je höher die Temperatur ist; im Wolframrohr-Ofen entsteht unter gleichen Bedingungen nur flüchtiges Wolframoxyd. Bei mäßig gutem Vakuum, besonders in einer Wasserstoff-Atmosphäre und bis etwa 2400°, scheint das Arbeiten im Wolframrohr-Ofen deshalb günstiger zu sein als im Kohlerohr-Ofen.

Die Konstruktion von Öfen mit Widerstandsrohren, die nicht aus Kohle oder Wolfram, sondern aus hochfeuerbeständigen Oxyden gefertigt sind, d. h. aus Massen ähnlich denjenigen, die in Nernst-Stiften Verwendung finden, erscheint bis zu gleich hohen Tempera-

¹⁾ Vorländer (l. c.) gibt den Siedepunkt zu 205—206° (30 mm) an.

²⁾ Ein Teil der im Nachstehenden zu einem vorläufigen Bericht zusammengefaßten Arbeiten ist mit Mitteln ausgeführt worden, die uns in großzügiger Weise vom Verein Deutscher Ingenieure zur Verfügung gestellt wurden. Über diese Arbeiten wird in der Zeitschrift dieses Vereins des Näheren berichtet werden.