

174. Erich Schmidt, Richard Schumacher und Hans Kuhlmann: Darstellung von Chlor- und Brom-trinitro-methan.

(Eingegangen am 10. Mai 1921.)

Chlor- und Brom-trinitro-methan erhält man durch Umsetzung von Nitroform-kalium mit Chlor bzw. Brom. Während Chlor-trinitro-methan bisher unbekannt war, wurde Brom-trinitro-methan aus Brom und Nitroform oder seinem Quecksilbersalz bereits von L. Schischkoff¹⁾ erhalten.

Versuche.

Chlor-trinitro-methan.

55 g trockenes und gesiebtes Nitroform-kalium werden zweckmäßig in einer dreifach tubulierten Woulffschen Flasche durch Turbinieren in etwa 200 ccm gew. Äther aufgeschlämmt, in den man unter Eiskühlung durch Schwefelsäure getrocknetes Chlor einleitet. Hat sich das gelbe Nitroform-kalium in weißes Kaliumchlorid umgesetzt, so ist die etwa einstündige Reaktion beendet. Durch Zusatz von Wasser wird das Kaliumchlorid gelöst, die ätherische Schicht mittels Scheidetrichters getrennt und die wäßrige Lösung ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Lösungen, über Natriumsulfat getrocknet, hinterlassen nach dem Abdestillieren des Äthers farbloses Chlor-trinitro-methan, das unter 10 mm Druck bis auf etwas Vorlauf bei 32° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 40°) restlos übergeht. Ausbeute 47.4 g, entspr. 87.8 % der Theorie.

0.1586 g Sbst.: 31.5 ccm N (21°, 756 mm). — 0.1106 g Sbst.: 0.0858 g Ag Cl.

$\text{CO}_6\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. N 22.66, Cl 19.12.

Gef. » 22.61, » 19.19.

Chlor-trinitro-methan schmilzt bei +4.5° und macht aus Jodkalium-Lösung Jod frei. Hierin gleicht es dem Brom-trinitro-methan²⁾, von dem es sich durch die größere Beständigkeit gegenüber Alkali unterscheidet.

Brom-trinitro-methan.

wird in ähnlicher Weise wie Chlor-trinitro-methan dargestellt. Aus 55 g Nitroform-kalium, 200 ccm getrocknetem Äther und 46 g (= 14.8 ccm)

¹⁾ A. 119, 247 [1861].

²⁾ J. Meisenheimer, B. 36, 438 [1903]; J. Meisenheimer und M. Schwarz, B. 39, 2545 [1906].

Brom¹⁾, das man langsam zutropfen läßt, erhält man 62.8 g Brom-trinitro-methan, entspr. 93 % der Theorie.

Brom-trinitro-methan²⁾ siedet unter 12 mm Druck bei 55—56° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 70°) und erstarrt bei +17 bis 18°.

0.1502 g Sbst.: 0.1232 AgBr.

CO₆N₃Br. Ber. Br 34.76. Gef. Br 34.91.

Das zur Darstellung obiger Halogen-trinitro-methane verwandte

Nitroform-kalium³⁾

wird folgendermaßen gewonnen: In eine Lösung von 60 g, entspr. 37.8 ccm, Tetranitro-methan in 180 ccm gew. Alkohol läßt man unter Turbinieren und Eiskühlung eine Auflösung von 15 g Kalium in 100 ccm gew. Alkohol langsam eintropfen, worauf sofort die Abscheidung von Nitroform-kalium beginnt. Nach beendeter Zugabe des Kaliumäthylats und nach einstündigem Stehen des Reaktionsgemisches in Eiswasser wird das ausgeschiedene Nitroform-kalium abgesaugt und mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Nach etwa zweistündigem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure wird das Nitroform-kalium zerdrückt und gesiebt.

Die Ausbeute an Kaliumverbindung beträgt 55.5 g, entspr. 96 % der Theorie.

Berlin, I. Chem. Univ.-Labor.

175. Wilhelm Schneider und Heinrich F. W. Meyer: Über Pyranhydron, eine neue Gruppe von farbigen, chin- hydron-artigen Additionsverbindungen.

[Mitteilung aus der I. Chemischen Anstalt der Universität Jena.]

(Eingegangen am 26. April 1921.)

In neuerer Zeit sind wiederholt Acetoderivate verschiedener Alkaloide durch Anwendung von »sulfo-essigsäure«-haltigem Essigsäure-anhydrid dargestellt worden⁴⁾. In allen Fällen tritt dabei der Acetylrest in einen aromatischen Kern des Alkaloid-Moleküls substituierend ein und zwar stets in *p*-Stellung zu einem vorhandenen Phenoläther-Sauerstoff. Es war daher von Interesse, das Verhalten

¹⁾ Ein Überschuß von Brom ist sorgfältig zu vermeiden.

²⁾ Reines Brom-trinitro-methan darf, mit Wasser geschüttelt, letzterem keine Gelbfärbung erteilen.

³⁾ A. Hantzsch und A. Rinckenberger, B. 32, 631 [1899].

⁴⁾ Vergl. dazu W. Schneider und K. Schröter, Aceto-papaverin und Coralyn, B. 53, 1459 [1920].