

satz von wenig Wasser rote Nadeln vom Schmp. 199—200°. Löslich in konz. Salzsäure.

0.0874 g Sbst.: 5.45 ccm N (22°, 746 mm). —  $C_{12}H_{13}O_2N$ . Ber. N 6.9. Gef. N 6.92.

Die Einwirkung von Diazo-methan erfolgt so träge, daß der entstandene weiße Körper wegen zu geringer Ausbeute nicht genügend untersucht werden konnte.

#### β-Naphthisatin und Diazo-methan.

Die Einwirkung erfolgt langsam. Das Reaktionsprodukt wurde mit verd. Natronlauge erwärmt; man erhält im Filtrat einen farblosen, flockigen Niederschlag, welcher mit verd. Salzsäure behandelt und aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert wurde. Es wurden in geringer Menge farblose Nadeln vom Schmp. 254—256° erhalten.

#### N-Methyl-β-naphthisatin.

Die Methylierung wird in gleicher Weise vorgenommen und das nach Zersetzen mit Wasser erhaltene Reaktionsprodukt nochmals der Einwirkung von Dimethylsulfat unterworfen. Wird die Substanz jetzt mit verd. Soda-lösung erhitzt, so krystallisiert aus dem Filtrat N-Methyl-β-naphthisatin aus, während die nicht methylierte Substanz in Lösung bleibt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigester erhält man rote Stäbchen, welche bei 216—218° schmelzen und, ausgenommen in Ligroin, leicht löslich sind. Diazo-methan wirkt nur sehr träge ein.

0.0758 g Sbst.: 4.45 ccm N (15°, 751 mm). —  $C_{13}H_9O_2N$ . Ber. N 6.64. Gef. N 6.88.

### 112. E. Zmaczyński:

#### Über ein neues Verfahren zum Bromieren und Jodieren von organischen Verbindungen.

(Eingegangen am 18. Januar 1926.)

Die Mehrzahl der bis jetzt bekannten Methoden zur Darstellung von brom- und jod-substituierten organischen Verbindungen leidet an dem Übelstand, daß nur die Hälfte, ja sogar noch weniger des in Arbeit genommenen, freien oder chemisch gebundenen Broms (resp. Jods) in die zu erhaltende Verbindung eintritt, z. B.:

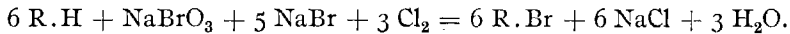
1.  $C_6H_5 \cdot CH_3 + Br_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Br + HBr$  oder
2.  $C_2H_5 \cdot OH + 8J + 6KOH = CHJ_3 + H \cdot COOK + 5KJ + 5H_2O$ .

Das im Folgenden auseinandergesetzte, bereits 1917 vom Verfasser aufgefundene und erprobte Verfahren gibt nun die Möglichkeit, das gesamte zu der Reaktion verwendete Halogen auszunützen. Es besteht darin, daß man zu der Lösung von 5 Mol. Alkalibromid bzw. -jodid und 1 Mol. Alkalibromat bzw. -jodat die zu halogenierende Substanz hinzufügt und in die erhaltene Mischung gasförmiges Chlor einleitet.

Bromid und Bromat resp. Jodid und Jodat kann man leicht in dem nötigen Verhältnisse erhalten, indem man Brom bzw. Jod zu der Alkalilauge unter Erwärmen zugibt:



Auf Grund der bisher bei der Anwendung des beschriebenen Verfahrens erzielten Ergebnisse darf man erwarten, daß sehr viele organische Verbindungen mittels desselben bromiert bzw. jodiert werden können. Die Beschreibung der speziellen Fälle der Anwendung des Verfahrens möchte sich der Verfasser vorbehalten; es sei hier nur als Beispiel angeführt, daß mit gutem Erfolge Blausäure, Toluol sowie Aceton bromiert wurden. Der chemische Prozeß kann dabei etwa durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

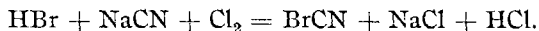


In einem gewissen Zusammenhange mit dem oben angeführten Verfahren steht die

Darstellung von Brom- und Jodcyan  
aus Alkalicyaniden oder Blausäure,

deren kurzgefaßte Beschreibung hier angefügt sei. Die wesentliche Abänderung des Verfahrens besteht hierbei darin, daß man die vorherige Bereitung des Gemisches von Alkalibromid und -bromat umgehen kann.

Man löst am besten äquivalente Mengen Blausäure und der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure oder eines ihrer Salze in Wasser und leitet dann gasförmiges Chlor ein. Falls man nur mit den Salzen der oben genannten Säuren arbeitet, ist es gut, zur Vermeidung des möglichen Verharzens, Mineralsäuren, Zinkvitriol u. dgl. als Stabilisatoren hinzuzufügen. Die Halogenwasserstoffsäure kann hierbei gleichzeitig als Quelle für das Haloid und als Stabilisator dienen im Sinne der Gleichung:



Die folgende Arbeitsmethode ist wohl das einfachste und billigste Verfahren zur Darstellung größerer Mengen von Brom- und Jodcyan: Zu einer Lösung von Cyankalium oder Cyannatrium fügt man die äquivalente Menge Schwefelsäure hinzu und halogeniert dann mit Brom oder Jod. Sobald die Reaktion beendet ist, trägt man noch einmal die gleiche Menge Alkalicyanid, wie anfangs in Arbeit genommen war, in die Lösung ein und leitet nunmehr Chlor ein. Mit dem Chlorieren hört man auf, sobald ein Tröpfchen der Lösung Jodstärke-Papier zu färben beginnt. Die Temperatur der reagierenden Mischung hält man zwischen 0° und 5°. Das entstandene Brom- bzw. Jodcyan trennt man in der üblichen Weise von der Lösung.

Perm, den 10. Januar 1926.

---