Nochmals über die Darstellung von Brommethyl.

Von

Artur Bygdén.

(Eingegangen am 7. März 1922.)

Die von Steinkopf und Schwen¹⁾ neulich veröffentlichte Mitteilung über die Darstellung von Methylbromid veranlaßt mich zu einigen ergänzenden Bemerkungen über das von mir²⁾ im Jahre 1911 beschriebene Verfahren. Durch eine Verbesserung der von Steinkopf und Frommel³⁾ ausgearbeiteten Methode gelang es den erstgenannten Verfassern, die Ausbeute an Methylbromid von 44,5 auf 77% der Theorie, berechnet auf das verwendete Brom, zu steigern. Unter Zugrundelegung der gegenwärtigen, freilich noch nicht stabilisierten und in mehreren Hinsichten anormalen Preisverhältnisse wird dadurch meine bisher ökonomisch vorteilhaftere Methode in eine ungünstigere Lage gebracht. Ihre frühere Überlegenheit kann indessen durch einige Modifikationen der Versuchsbedingungen wieder hergestellt werden.

Nach der in meiner ersten Mitteilung (a. a. O.) gegebenen Vorschrift nimmt man die reagierenden Stoffe in ungefähr folgenden Molekularverhältnissen:

und erhält dabei eine Ausbeute von Methylbromid von etwa 84% der Theorie, berechnet auf das verwendete Kaliumbromid. Beim Aufhören der Reaktion bleibt eine beträchtliche Menge Salz in der Flüssigkeit ungelöst, das größtenteils aus Kaliumsulfat besteht, aber auch etwas unangegriffenes Kaliumbromid enthält. Um auch dieses auszunutzen und die Ausbeute wennmöglich zu erhöhen, führte ich vor mehreren

¹⁾ Dies. Journ. [2] 102, 363 (1921).

²⁾ Bygdén, dies. Journ. [2] 83, 421 (1911).

³⁾ Ber. 38, 1865 (1905).

Jahren eine Synthese¹⁾ (Versuch I) aus, bei der die Mengenverhältnisse der Reagenzien derart verschoben wurden, daß der Überschuß von Schwefelsäure gesteigert, die Menge des Methylalkohols dagegen vermindert wurde, und zwar nach folgendem Verhältnis:

Bei dieser, wie bei den späteren Synthesen (Versuche II—IV), wurde die konzentrierte Schwefelsäure (95%) zuerst mit einem Drittel ihrer Gewichtsmenge Wassers verdünnt, was eine 71,3prozent. Säure gibt, dann der Methylalkohol allmählich in die gekühlte Flüssigkeit gegossen und schließlich das pulverisierte Kaliumbromid zugefügt. Der mit einem kurzen Rückflußkühler verbundene Reaktionskolben wurde ziemlich gelinde auf dem Sandbade erwärmt und das entweichende Gas zuerst durch eine Waschflasche mit Wasser oder verdünnter Natronlauge zur Aufnahme eventuell gebildeten Bromwasserstoffs, dann durch zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Flaschen geleitet. Das Methylbromid wurde wie früher in einem zylindrischen, durch Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlten Kondensationsgefäße verflüssigt. Beim Aufhören der Gasentwicklung war alles Salz in Lösung gegangen und die gelbbraune Flüssigkeit, abgesehen von ein wenig dunkelfarbiger amorpher Substanz, ganz klar geworden.

Versuch I. 780,6 g H_2SO_4 (95%), 260 g H_2O , 300 g $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ und 300 g KBr gaben bei zweistündiger Erhitzung 226 g CH_3Br , in noch einer Stunde weitere 5,2 g. Die Reaktion war dann praktisch beendet, denn während einer weiteren halben Stunde kondensierten sich nur 0,3 g CH_3Br . Die Gesamtausbeute, 231,5 g, entspricht 96,7% der Theorie, also eine Steigerung um rund 12,5% gegen die früher erhaltene.

Durch diese Modifikation der Methode werden die Darstellungskosten des Methylbromids zwar wesentlich herabgesetzt, übersteigen aber noch die nach dem Verfahren von Steinkopf und Schwen erreichbaren um etwa 25% (vgl. die Tabelle unten). Dies hängt mit der gegenwärtig abnorm hohen Preislage des Methylalkohols zusammen. Das Bestreben zur weiteren Herabdrückung der Kosten muß folglich darauf ge-

¹⁾ Anlaß hierzu gab auch eine Mitteilung von A. Holt, The Preparation of Ethyl Bromide. Journ. Chem. Soc. 109, 1 (1916).

richtet werden, den Überschuß an Methylalkohol auf das möglichst geringe Maß zu reduzieren. Zu diesem Zwecke wurden drei Synthesen mit stufenweise verminderten Methylalkoholmengen, aber unter Beibehaltung derselben Verhältnisse zwischen den übrigen Reagenzien wie bei Versuch I, ausgeführt.

Versuch II. 520,5 g 95 prozent. Schwefelsäure (3 Mol. H_2SO_4), 173,5 g H_2O , 161,5 g CH_3OH (3 Mol.) und 200 g KBr (1 Mol.). Die Umsetzung nahm bisweilen infolge unnötig großer Hitze einen ziemlich heftigen Verlauf, was die Bildung von Bromwasserstoff zu begünstigen scheint. Reaktionsdauer $1\frac{3}{4}$ Stunden. Ausbeute: 149,2 g CH_3Br = 93,5% der Theorie, berechnet auf KBr.

Versuch III. H_2SO_4 , H_2O und KBr wie bei Versuch II und 108 g CH_3OH (2 Mol.). Bromwasserstoffbildung unbedeutend. Reaktionsdauer wie bei II. Ausbeute: 155,3 g CH_3Br = 97,3% der Theorie.

Versuch IV. H_2SO_4 , H_2O und KBr wie bei Versuch II und 67,3 g CH_3OH (1,25 Mol.). Die Gasentwicklung zeigte mitunter eine Neigung zu stoßartigem Verlauf. Bromwasserstoffbildung ziemlich gering. Reaktionsdauer wie bei II. Ausbeute: 153 g CH_3Br = 95,9% der Theorie. Die bei dieser Synthese erhaltene Flüssigkeit siedete zwischen 4,8 und 5,0° unter einem Druck von 772 mm Hg (0°).

Hieraus geht hervor, daß man auch mit einem verhältnismäßig geringen Überschuß von Methylalkohol sehr befriedigende Resultate bekommen kann, vorausgesetzt, daß die Schwefelsäure in genügend großer Menge anwesend ist. Das Verhältnis 1 KBr : 3 H_2SO_4 scheint das angemessene zu sein. Durch vorsichtige Wärmezufuhr kann die Reaktionsgeschwindigkeit derart geregelt werden, daß die Bildung von Bromwasserstoff auch bei einem geringen Überschuß an Methylalkohol ganz untergeordnet wird.

Um einige Anhaltspunkte betreffs der gegenwärtigen Darstellungskosten des Methylbromids nach den verschiedenen Modifikationen meiner Methode und nach dem Verfahren von Steinkopf und Schwen zu erhalten, können z. B. die Notierungen in der letzten, mir zugänglichen Preisliste von Kahlbaum (Oktober 1921) zugrunde gelegt werden. Die so gefundenen Kosten der zur Darstellung von 100 g CH_3Br nötigen Ausgangsmaterialien, sowie die unter verschiedenen Bedingungen gewonnenen Ausbeuten sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt, wo die als A und B bezeichneten Versuche den Ergebnissen aus meiner ersten Mitteilung (a. a. O.) entsprechen.

Versuch	Molekularverhältnisse der Reagenzien			Ausbeute an CH_3Br in % der Theorie	Materialkosten zur Darstellung von 100 g CH_3Br nach Kahlbaums Preisliste Okt. 1921
	KBr	H_2SO_4	$\text{CH}_3\cdot\text{OH}$		
A	1	2,3	5,6	84,2	14,04 <i>M</i>
B	1	2,3	5	67,7	16,26 „
I	1	3	3,7	96,7	10,11 „
II	1	3	3	93,5	9,46 „
III	1	3	2	97,3	7,75 „
IV	1	3	1,25	95,9	6,82 „
Nach der Methode von Steinkopf und Schwen	} 1 Br	0,5 P	2,5	77	8,22 „

Auch mit den heutigen abnormen Preisverhältnissen läßt sich also die Darstellung des Methylbromids nach meiner Methode nicht unbedeutend billiger als nach Steinkopf und Schwen durchführen. Je mehr die Preisverhältnisse der Chemikalien sich den vor dem Kriege herrschenden annähern, um so vorteilhafter wird sich meine Methode vom ökonomischen Gesichtspunkt aus stellen. Daß sie für die Praxis besser geeignet ist und vielleicht auch schon vor meiner ersten Publikation zur fabrikmäßigen Darstellung von Methylbromid hier und da angewandt wurde, halte ich für wahrscheinlich.

Experimentalfältet bei Stockholm, Februar 1922.