123. Roland Scholl und M. Brenneisen: Ueber einen Begleiter des Bropikrins.

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Wie in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt wurde, ist dem durch Destillation von Pikrinsäure mit Bromkalklösung entstehenden Bropikrin ein Körper beigemengt, der wahrscheinlich mit Dibromdinitromethan identisch ist.

Der erste zur Isolirung dieses vermutheten Begleiters angestellte Versuch war die vorsichtige Destillation des rohen Bropikrins unter vermindertem Druck. Dabei ging es unter 10.5 mm glatt und unzersetzt bei 76° über¹⁾. Diese Beobachtung sprach zwar für die Einheitlichkeit der Substanz, sie schien uns aber nicht entscheidend zu sein, da ein beigemengter Körper, wenn er mit den Bropikrindämpfen flüchtig und nur in sehr geringer Menge vorhanden war, den Siedepunkt nicht wesentlich hätte zu beeinträchtigen brauchen.

Wirklich haben wir auch auf anderem Wege einen solchen Begleiter aufgefunden. Schüttelt man nämlich das rohe Bropikrin mit verdünnter Kalilauge, so nimmt diese die gesuchte Verbindung in Form eines gelben Kaliumsalzes in sich auf, und das Bropikrin kann auf diese Weise durch 10–20-maliges Durchschütteln gereinigt werden, da es von verdünnten wässrigen Alkalien gar nicht, von concentrirten nur sehr langsam angegriffen wird.

Aus den verdünnten alkalischen Laugen liess sich das gelbe Kaliumsalz nicht gewinnen, bei Anwendung einer concentrirten Lauge dagegen leicht auf folgende Weise. 10 g rohes Bropikrin wurden unter Eiskühlung im Verlaufe von etwa 20 Minuten in 50 g fünfzigprocentige Kalilauge eingetropft, die zur feinen Vertheilung des Oeles fortwährend kräftig geschüttelt wurde. Nach ¼-stündigem Stehen des eine Emulsion bildenden Reactionsgemisches in Eiswasser wurde unter fortgesetzter Kühlung Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, weil sich das Product sonst, wie die Erfahrung lehrte, beim Absaugen in der starken Lauge vollständig zersetzte. Es hatte sich ein gelbes Salz abgeschieden, das nun auf dem Filter gesammelt und so lange mit Methylalkohol gewaschen wurde, bis der Geruch nach Bropikrin verschwunden war. In dem Filtrate befand sich ein Oel, welches unter 17 mm Druck bei 81–82° destillirte, also unverändertes Bropikrin war.

Das ausgeschiedene Salz stellte nach zweimaligem vorsichtigem Umkrystallisiren aus heissem Wasser gelbe glänzende Krystalle dar, die bei 155° explodirten.

$\text{CN}_2\text{O}_4\text{BrK}$. Ber. K 17.4. Gef. K 16.9.

¹⁾ Unter gewöhnlichem Drucke siedet es nicht unzersetzt, unter 118 mm nach Levy und Jedlicka (Ann. der Chem. 249, 85) bei 127°.

Die Analyse sowie die von uns durchgeführte Umwandlung des Salzes in Dinitromethankalium vermittelt einer alkalischen Lösung von arseniger Säure bewiesen, dass das Salz aus Bromdinitromethankalium bestand.

Unter der Voraussetzung, dass diese Bildung des Kaliummonobromdinitromethans auf keinem verwickelten Vorgange beruht, kann der Begleiter des Brompikrins nur Monobrom- oder Dibrom-Dinitromethan sein. Beide Körper geben bekanntlich mit Kalilauge Monobromdinitromethankalium. Da aber Monobromdinitromethan, wenn es bei der Einwirkung von Bromkalklösung auf Pikrinsäure entstände, wohl nicht unverändert bleiben, sondern weiter in Dibromdinitromethan übergehen würde, da es sich ferner aus einer alkalischen Flüssigkeit durch Wasserdampf gar nicht übertreiben lassen würde, so muss man wohl annehmen, dass der Begleiter des Brompikrins Dibromdinitromethan sei.

Seine Bildung kann man sich durch die Annahme erklären, es entstehe durch Einwirkung des im Ueberschusse vorhandenen Kalkes auf Pikrinsäure oder auf das gebildete Brompikrin eine kleine Menge Calciumnitrit, das dann mit dem Brompikrin entsprechend der Gleichung:

unter Bildung von Dibromdinitromethan reagire. Es wäre derselbe Vorgang, wie er sich bei der Bildung des Dinitroäthankaliums aus Bromnitro- oder Dibromnitro-Aethan und Kaliumnitrit bei Gegenwart von alkoholischem Kali vollzieht¹⁾.

Karlsruhe, Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

124. O. Loew: Berichtigung.

(Eingegangen am 14. März.)

Bezüglich der in diesen Berichten Bd. 30, S. 3208, sich findenden Bemerkung Kossel's, dass Baumann die Ansichten von Loew und Bokorny widerlegt habe, erlaube ich mir auf die Notiz hinzuweisen, welche ich in der Chemikerzeitung 1897, No. 58, veröffentlichte, nachdem Kossel diese Meinung bereits an einem anderen Orte ausgesprochen hatte.

Eine ausführliche Darlegung des gegenwärtigen Standes von der Frage nach der Labilität von Proteinstoffen in Pflanzenzellen findet sich in meiner Schrift: »The Energy of Living Protoplasm, London, 1896«

¹⁾ Ter Meer, Ann. d. Chem. 181, 1.