

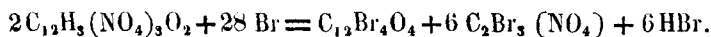
Ueber die Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure ; von *John Stenhouse*.

In Gmelin's Handbuch der Chemie (4. Aufl., Bd. V, S. 683) findet sich eine Angabe von Marchand, nach welcher Pikrinsäure von Brom nicht zersetzt werde. Da mir dieß aus mehreren Gründen höchst unwahrscheinlich schien, fand ich mich veranlaßt, die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche anzustellen. — Die Pikrinsäure, die zur Untersuchung diente, war aus dem Harz der *Xanthorrhoea hastilis* (dem gelben Harz von Botany-Bay) durch Behandlung mit Salpetersäure dargestellt worden. Dieses Harz, von dem das Pfund dormalen 4 bis 6 Pence kostet, liefert nahezu die Hälfte seines Gewichtes Pikrinsäure und ist demnach bei weitem das beste Material zur Darstellung dieser Säure.

Pikrinsäure wurde mit Wasser und Brom in einer Retorte, die so mit einem Kühlapparat versehen war, daß das Abdestillirende wieder verdichtet wurde und zurückfloß, erhitzt. Da Kork der leichten Zersetzbarkeit durch die Bromdämpfe wegen nicht angewandt werden konnte, wurden die verschiedenen Theile des Apparates vermittelst Gyps untereinander verbunden. Das Gemisch wurde so mehrere Stunden gekocht und so oft alles Brom verschwunden war, eine neue Menge durch das Kühlrohr eingegossen und das Erhitzen fortgesetzt.

Bei dieser Behandlung erhält man Brompikrin und Bromanil, ohne daß andere Producte — aufser Bromwasserstoffsäure — in beträchtlicher Menge erzeugt würden. Permanente Gase treten nur in verhältnißmäßig geringer (gegen Ende der Operation zunehmender) Menge auf. Sie enthalten keine Kohlensäure, bestehen wesentlich aus Stickstoff und Oxydationsstufen des Stickstoffs, namentlich Stickoxyd;

und werden wahrscheinlich nur durch Zersetzung des Brompikrins erzeugt. Es scheint darnach, als zerfalle die Pikrinsäure bei Behandlung mit Brom gerade auf in Bromanil und Brompikrin; etwa nach dem Schema :



Brompikrin. $\text{C}_2\text{Br}_3\text{NO}_4$. — Destillirt man die bei dieser Behandlung erzeugten Producte, so erhält man von überschüssigem Brom gelb gefärbtes Brompikrin als unter dem gleichzeitig überdestillirten Wasser befindliche ölarartige Flüssigkeit. Es wurde mit Wasser und etwas kohlensaurem Natron gewaschen, und zur vollständigen Entfernung des Broms mit Quecksilber geschüttelt. — Mit Wasser kann das Brompikrin destillirt werden ohne Zersetzung zu erleiden; es geht dabei, obgleich sein Siedepunkt höher liegt wie 100°C ., mit einem Theil des Wassers zuerst über. Die mit Chlorcalcium entwässerte Substanz dagegen läßt sich wohl bis zum beginnenden Sieden erhitzen, ohne sich zu zersetzen, aber noch ehe sie vollständig siedet tritt (unter Bildung brauner Dämpfe) theilweise Zersetzung ein, selbst wenn man die Destillation in einem Strom von kohlensaurem Gas vornimmt. Da demnach auf Reinigung des entwässerten Brompikrins durch Destillation Verzicht geleistet werden mußte, wurde dasselbe, nachdem man sich davon überzeugt hatte, daß es kein Chlorcalcium auflöst, von diesem abfiltrirt. So dargestelltes Brompikrin gab in drei Brombestimmungen : 85,1; 85,2 und 85,6 pC. Brom. Die Formel : $\text{C}_2\text{Br}_3(\text{NO}_4)$ verlangt nur 80,54 pC. Brom. Aus den Analysen ergibt sich also, daß das analysirte Product unrein war. Es enthält offenbar einen bromreicheren Körper, wahrscheinlich Bromkohlenstoff (C_2Br_4) beigemengt, der bei dem lang fortgesetzten Erhitzen des Brompikrins mit Brom leicht aus diesem entstehen konnte.

Es schien daher nöthig, Brompikrin auf eine andere Weise, bei der eine solche Umwandlung weniger zu befürchten

war, darzustellen. Es geschah dies nach genau derselben Methode, nach welcher ich vor mehreren Jahren Chlorpikrin darstellte: durch Destillation von Pikrinsäure mit einer Lösung von Bromkalk. Das erhaltene Brompikrin wurde mit kohlensaurem Natron gewaschen, mit Quecksilber geschüttelt, vermittelst Chlorcalcium entwässert und analysirt.

I. 0,6645 Grm. mit Aetzkalk verbrannt gaben 1,2495 Grm. Bromsilber.

II. 0,5225 Grm. gaben 0,9825 Grm. Bromsilber.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₂	12	4,03	—	—
Br ₃	240	80,54	80,01	80,02
NO ₄	46	15,43	—	—
C ₂ Br ₃ NO ₄	298	100,00.		

Das Brompikrin ist eine farblose Flüssigkeit; weit schwerer als Wasser; es riecht dem Chlorpikrin äußerst ähnlich; seine Dämpfe greifen die Augen heftig an. Es ist in Wasser nur sehr wenig löslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird von salpetersaurem Silberoxyd im ersten Augenblick nicht gefällt; beim Stehen in der Kälte scheidet sich nach kurzer Zeit, beim Erhitzen augenblicklich Bromsilber aus. Bei raschem Erhitzen zerfällt das Brompikrin mit explosionsartiger Zersetzung in Gase. — Das Brompikrin ist demnach eine weit weniger beständige Verbindung, als das Chlorpikrin, dem es seinen sonstigen Eigenschaften nach sehr nahe steht.

Bromanil. C₁₂Br₄O₄. — Wenn man von den durch Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure erhaltenen Producten das Brompikrin abdestillirt hat, bleibt in der Retorte eine im Wesentlichen aus Bromanil mit etwas noch unzersetzter Pikrinsäure bestehende Masse. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser konnte die Pikrinsäure leicht entfernt werden und

es blieben zuletzt rothgelbe Krystallschuppen von Bromanil. Diese enthalten noch eine geringe Menge einer rothen harzartigen Substanz, die, da sie in Alkohol sowohl als in Aether weit löslicher ist, als das Bromanil, sich leicht wegnehmen läßt.

Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Bromanil erhalten als prachtvoll goldglänzende Krystallschuppen, im Ansehen dem Chloranil oder dem Jodblei äußerst ähnlich. Es schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit und sublimirt sehr leicht in schwefelgelben Krystallen. Es ist fast unlöslich in Wasser, löst sich wenig in kaltem Alkohol oder Aether, in siedendem Alkohol dagegen in beträchtlicher Menge.

Die Analyse der aus Alkohol krystallisirten Substanz gab folgende Resultate :

0,3695 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,2325 Grm. Kohlensäure. (Die geringe Menge des gefundenen Wassers entsprach 0,19 pC. Wasserstoff.)

0,3925 Grm. Substanz mit Aetzkalk verbrannt gaben 0,6985 Grm. Bromsilber.

	Theorie		Versuch
C ₁₂	72	16,98	17,16
Br ₄	320	75,47	75,73
O ₄	32	7,55	7,11
C ₁₂ Br ₄ O ₄	424	100,00	100,00.

Bromhydranil. C₁₂Br₄H₂O₄. — Wenn man durch in Alkohol vertheiltes Bromanil unter Erwärmen schweflige Säure leitet, so löst sich allmählig alles unter vollständiger Entfärbung auf. Durch Verdunsten dieser Lösung erhält man farblose, perlgänzende Krystalle von Bromhydranil. — Beim Kochen von Bromanil mit wässriger schwefliger Säure wird ebenfalls Bromhydranil erzeugt, aber nur äußerst langsam, da Bromanil und Bromhydranil beide in Wasser nur sehr wenig löslich sind.

Das Bromhydranil löst sich leicht in Alkohol und Aether; in Wasser ist es fast unlöslich und wird von Wasser aus der concentrirten alkoholischen Lösung als weißes Krystallpulver gefällt. Es schmilzt beim Erhitzen und sublimirt leicht als zarte farblose Blättchen.

0,9412 Grm. des aus Alkohol krystallisirten Bromhydranils gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5915 Grm. Kohlensäure und 0,0485 Grm. Wasser.

	Theorie		Versuch
C ₁₂	72	16,90	17,14
Br ₄	320	75,12	—
H ₂	2	0,47	0,55
O ₄	32	7,51	—
C ₁₂ Br ₄ H ₂ O ₄	426	100,00.	

Bromanilsäure. C₁₂Br₂H₂O₈. — Wird Bromanil in warme Kalilauge eingetragen, so löst es sich rasch mit Purpurfarbe auf und es scheiden sich bald tiefbraunrothe Nadeln eines Kalisalzes aus, das in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist. In Wasser ist es leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich. Die Krystalle wurden mit Alkohol ausgewaschen, im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0,3250 Grm. gaben 0,1430 Grm. schwefelsaures Kali.

0,2575 Grm. gaben 0,2475 Grm. Bromsilber.

Das Salz enthält nach diesen Bestimmungen (wie das von Erdmann analysirte chloranilsaure Kali) zwei Aequivalente Wasser, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Theorie		Versuch
C ₁₂	72	18,35	—
Br ₂	160	40,77	40,87
H ₂	2	0,51	—
K ₂	78,4	19,98	19,78
O ₁₀	80	20,39	—
C ₁₂ Br ₂ K ₂ O ₈ + 2 aq.	392,4	100,00.	

Die wässrige Lösung des bromanilsauren Kalis zeigt ein ganz ähnliches Verhalten zu Metallsalzen, wie die des chloranilsauren Kalis. Sie giebt mit den meisten Salzen der schweren Metalle und mit denen des Bariums schwer lösliche Niederschläge, deren Farbe den durch chloranilsaures Kali erzeugten meist sehr nahe steht.

Setzt man zur wässrigen Lösung des bromanilsauren Kalis, oder zur Lösung des Bromanils in warmer Kalilauge, Schwefelsäure oder Salzsäure, so verschwindet bald die Purpurfarbe und es setzt sich allmählig die Bromanilsäure in schön glänzenden Krystallschuppen von röthlicher Farbe ab, die nach dem Trocknen bronzefarben erscheinen. (Essigsäure bewirkt diese Fällung nicht.)

0,2735 Grm. dieser Krystalle mit Aetzkalk verbrannt gaben 0,3465 Grm. Bromsilber.

	Theorie		Versuch
C_{12}	72	24,16	—
Br_2	160	53,69	53,91
H_2	2	0,69	—
O_8	64	21,46	—
$C_{12}Br_2H_2O_8$	298	100,00.	

Die Bromanilsäure ist in Wasser und in Alkohol mit Purpurfarbe löslich; ihre Lösung in Aether ist gelb und wird durch Zusatz von Alkohol purpurroth.

Längeres Kochen des Bromanils mit Wasser scheint ebenfalls Bromanilsäure, wenn auch nur in geringer Menge, zu erzeugen; wenigstens nimmt Wasser bei fortgesetztem Kochen mit Bromanil allmählig eine violette Färbung an.

Bromanilamid. $C_{12}N_2Br_2H_4O_4$. — Diese Verbindung wurde dargestellt durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas zu in erwärmtem Alkohol vertheiltem Bromanil. Sie entsteht auch, wenn man Bromanil mit Alkohol und wässrigem Ammoniak erwärmt; doch ist die auf diesem Weg erhaltene

Menge des Amids geringer, als bei Anwendung wasserfreier Substanzen, während mehr von dem in Alkohol löslichen bromanilamsauren Ammoniak entsteht.

Das Bromanilamid ist ein braunrothes, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Krystallpulver. Es sublimirt unter theilweisem Verkohlen in braunen Krystallen. Zur Analyse wurde es in etwas Kali enthaltendem Weingeist gelöst und mit Essigsäure gefällt.

0,2555 Grm. gaben 0,3255 Grm. Bromsilber.

	Theorie		Versuch
C ₁₂	72	24,32	—
N ₂	28	9,46	—
Br ₂	160	54,06	54,21
H ₄	4	1,35	—
O ₄	32	10,81	—
C ₁₂ N ₂ Br ₂ H ₄ O ₄	296	100,00.	

Bromanilamsäure. — Auch zu wässerigem Ammoniak scheint das Bromanil sich dem Chloranil ganz analog zu verhalten. Die rothbraune Lösung des Bromanils in starkem wässerigem Ammoniak giebt tief braunrothe Nadeln eines Salzes, das bromanilamsaures Ammoniak zu seyn scheint. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes wird durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure die Bromanilamsäure als fast schwarze Nadeln ausgeschieden; während, wenn dabei Erhitzung nicht sorgfältig vermieden wird, Entfärbung eintritt und sich Krystalle ausscheiden, die ganz das Ansehen der Bromanilsäure haben.