

271. **Heinr. Baumhauer:** Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Mononitronaphtalin.

(Eingegangen am 2. December.)

Vor einiger Zeit*) habe ich die Einwirkung von Brom- und Chlorwasserstoff auf Mononitrobenzol untersucht. Ich fand dabei, dass der Wasserstoff der beiden Säuren die Nitrogruppe des Nitrobenzols in die Amidogruppe überführt, und dass die hierbei freiwerdenden Elemente Brom und Chlor auf das entstandene Anilin substituierend einwirken. Ich erhielt bei der Anwendung von Bromwasserstoff in concentrirter wässriger Lösung (bei 185° C.) hauptsächlich Di- und Tribromanilin, bei der von Chlorwasserstoff (bei 245° C.) hauptsächlich Dichloranilin.

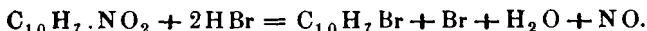
Es schien mir interessant, auch die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Mononitronaphtalin zu studiren, und ich gebe im Folgenden kurz die dabei erlangten Resultate, welche ich freilich augenblicklich nicht durch quantitative Analysen zum Abschluss bringen kann.

Dennoch lässt sich aus den beobachteten Thatsachen mit ziemlicher Sicherheit der Gang der Reaction erkennen. Es wurden gleiche Volume reinen Mononitronaphtalins und wässriger Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 195° C. erhitzt. Beim Oeffnen entwichen Gase, welche vorzugsweise aus Stickoxyd (resp. Untersalpetersäure) bestanden. In den Röhren war eine weiche, braune Masse enthalten, welche bei Behandlung mit wenig Aether einen festen, weissen Körper und eine rothe Lösung lieferte. Es zeigte sich indess kein Product, welches basische Eigenschaften besessen hätte. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erscheint der feste Körper in kleinen, weissen Krystallen, die sich bald bräunlich färben. Er schmilzt bei ungefähr 110° C., indess war der Schmelzpunkt nicht ganz constant, so dass ich vielleicht mit einem Gemenge zu thun hatte. Er zeigte beim Erhitzen mit Natronkalk und Versetzen der Lösung mit Silbernitrat eine deutliche Reaction auf Brom. Der flüssige, in Aether gelöste Körper wurde von Aether befreit und über Chlorcalcium destillirt. Ich erhielt nach wiederholter fractionirter Destillation ein gelblich gefärbtes Oel, welches zwischen 275° und 295° C. siedete. Dieses Oel enthält eine beträchtliche Menge Brom, lässt jedoch beim Erhitzen mit Natrium und nachherigen Prüfen auf Cyan ebenso wenig wie der feste Körper einen Gehalt an Stickstoff erkennen. Was den Verlauf der Reaction anbetrifft, so denke ich mir denselben folgendermassen:

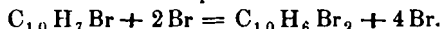
Die Nitrogruppe tritt aus und wird nicht wie bei Nitrobenzol in

*) S. Ann. Chem. Pharm. VII. Suppl. 204.

NH_3 übergeführt. Dieser Process lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:



Sind auf diese Weise zwei Moleküle Nitronaphtalin zersetzt, so reichen die beiden freigewordenen Bromatome hin, um ein Molekül Monobromnaphtalin in Dibromnaphtalin zu verwandeln:



Die erhaltenen Producte lassen sich ziemlich leicht in dieser Weise deuten. Sie enthalten beide keinen Stickstoff, wohl aber Brom. Die Flüssigkeit siedet bei 275—295°. Nach C. Glaser siedet reines Monobromnaphtalin bei 285° C. Der feste Körper schmilzt allerdings bei etwa 110° C., während Glaser zwei Modificationen des Dibromnaphtalins erhielt, deren Schmelzpunkte bei 81° und 76° lagen. Doch könnte das betreffende Product, wie gesagt, ein Gemenge verschiedener Bromnaphtaline oder auch eine dritte Modification des Dibromnaphtalins sein. Ohne Zweifel erklärt obige Gleichung die Reaction in einfacher und nicht unwahrscheinlicher Weise.

272. Heinr. Baumhauer: Der Erstarrungspunkt des Broms.

(Eingegangen am 2. December).

Es ist auffallend, dass selbst in den neuesten Lehrbüchern der Chemie die Angaben über verhältnissmässig leicht zu ermittelnde Thatsachen oft bedeutend differiren. Dies gilt beispielsweise für den Erstarrungspunkt des Broms, und zwar soll derselbe nach Einigen bei -7° C., nach Anderen bei -18° bis -25° liegen. Roscoe giebt in seinem kurzen Lehrbuche der Chemie (1871) -22° C., v. Gorup-Besanez (1871) $-7,3^\circ$ C. an. Dies veranlasste mich, den Erstarrungspunkt noch einmal zu bestimmen, wobei ich denselben bei $-24,5^\circ$ C. liegend fand. Das feste Brom bildet nicht etwa eine bleigraue, sondern eine rothbraune, krystallinische Masse. Die Angabe, der Erstarrungspunkt liege bei $-7,3^\circ$ C., rührt wahrscheinlich von der Anwendung eines nicht trocknen Productes her, da die Gegenwart von Wasser durch Bildung von Bromhydrat den Erstarrungspunkt bedeutend erhöht. Meiner Ansicht nach wäre es erwünscht, wenn noch mehrere derartige Thatsachen gelegentlich neuerdings festgestellt würden, da sonst fortwährend Irrthümer aus den älteren in die neuen Lehrbücher übergehen.