

Neben diesen Salzen der in geringer Menge auftretenden Bromtoluidine aus dem krystallisirten Bromtoluol wurde in grösster Menge, aber schwierig von den anderen Salzen zu trennen, ein Salz einer dritten Base erhalten, die sich demnach von dem flüssigen Orthobromtoluol ableitet.

1)  $\gamma$   $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HCl$ . Dies Salz krystallisirt zuerst aus dem Gemisch der Salze aus, da es in grösster Menge vorhanden ist. Es ist aber löslicher als das  $\alpha$ -Salz. Es bildet farblose rhombische Täfelchen.

1) 1 Th. Salz löst sich in 32.70 Th. Wasser bei 14—15°.

2) 1 Th. - - - - 31.84 Th. - - 16.5°.

2)  $\gamma$   $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot H \cdot NO_3$ . Dies Salz wurde aus dem salzsauren Salz dargestellt und bildet kleine rhombische Tafeln.

1) 1 Th. Salz löst sich in 82.64 Th. Wasser bei 17°.

2) 1 Th. - - - - 79.36 Th. - - 19°.

3)  $\gamma$   $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HO)_2 SO^2$ . Das Salz wurde auch aus dem salzsauren Salz dargestellt und bildet zu dichten weissen Halbkugeln vereinigte zarte Nadeln. Das Salz ist sehr unlöslich in Wasser.

Aus den Salzen wurde das  $\gamma$ -(Ortho-)Bromtoluidin als eine bei 0° nicht erstarrende Flüssigkeit abgeschieden; ob wir diese Verbindung schon ganz rein gehabt haben, müssen andere Versuche entscheiden. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen, soweit man bisher beobachten kann, mit den Eigenschaften der von Wroblevsky als Metabromorthotoluidin<sup>1)</sup> bezeichneten Base überein. Von dem flüssigen Orthobromtoluol scheint sich nach diesen Versuchen nur eine Nitroverbindung abzuleiten.

## 228. H. Hübner und E. A. Grete: Ueber Metabromtoluol.

Es ist früher gezeigt worden, dass aus dem Parabromtoluol sich zwei Sulfosäuren ableiten lassen, aus dem Orthobromtoluol aber nur eine Sulfosäure. Es kam uns nun darauf an, einen Ueberblick über das Verhalten sämmtlicher Bromtoluole gegen Nordhäuser Schwefelsäure zu erhalten. Nach gehöriger Ausdehnung dieser Untersuchungen wird man von der Anzahl der entstehenden Verbindungen auf die Natur der Ausgangsverbindung zurückschliessen können.

Die Einwirkung von Nordhäuser Schwefelsäure auf Metabromtoluol, aus dem gebromten und acetylrten Paratoluiden (Schmp. 117.5°) erhalten, hat bereits Wroblevsky untersucht (Zeitschrift f. Chem.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie 1871, 609.

1871, 6). Wir haben, wie Wroblevsky, die Bromacetamidoverbindung durch salpetrige Säure und Alcohol in das Metabromtoluol (Orthobromtoluol nach Wroblevsky) verwandelt, welches nach sorgfältiger Reinigung von Nitroverbindungen bei  $181^{\circ}$  siedete (der Quecksilberfaden im Dampf).

Die Beobachtungen von Wroblevsky über die aus diesem Bromtoluol entstehenden Sulfosäuren können wir nicht bestätigen.

Das Metabromtoluol löste sich leicht in Nordhäuser Schwefelsäure und lieferte nach der Verdünnung mit Wasser und nach Behandlung mit kohlensaurem Baryum sogleich ein in naphthalinähnlichen Blättchen krystallisirendes schönes Baryumsalz. Diese schönen Krystalle wurden abfiltrirt und umkrystallisirt, das ausgeschiedene Salz wieder umkrystallisirt und so fort 5 mal. Die letzte im Aussehen unveränderte Krystallisation, die, wenn sie aus einem Gemisch bestanden hätte, den im Wasser unlöslichsten Theil der Salze enthalten müsste, wurde lufttrocken analysirt und lieferte folgende Zahlen.

#### I. Wasserbestimmung.

0.3133 Gr. trocknen Salzes wurden anfangs auf  $150^{\circ}$  erhitzt, zeigten aber ebenso wie bei nachherigem Erhitzen auf  $200^{\circ}$  auch nicht die geringste Gewichtsabnahme. Diese Krystalle enthalten also kein Wasser.

#### II. Baryumbestimmung.

Die in Angriff genommenen 0.1715 Gr. dieses Salzes ergaben nach dem Fällen mit  $H_2SO_4$  0.0623 =  $BaSO_4$  entsprechend 20.56 pCt. Ba.

Diese Zahlen entsprechen genau der Formel:



Die Lauge von der ersten ursprünglichen Krystallisation wurde eingedampft; die beim Erkalten abgeschiedenen naphthalinartigen Blätter entfernt; die Lauge wieder eingedampft, und die abgeschiedenen Blätter wieder entfernt und so fort 5 mal. Aus der letzten Lauge schieden sich immer noch naphthalinartige Blättchen ab, die nur etwas kleiner waren. Die Analyse dieser letzten, lufttrocknen Blätter ergab nicht allein, dass sie wie die schwerlöslichen Krystalle kein Wasser enthielten, sondern auch dieselbe Zusammensetzung wie obige Krystalle hatten.

#### Baryumbestimmung.

0.4491 Gr. trocknen Salzes ergaben 0.1607  $BaSO_4$ , entsprechend 21.04 pCt. Ba.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
$(C_6 H_4 Br CH_3 \cdot SO_3)_2 = 502$	78.56 pCt.	—	—
Ba = 137	21.44 -	21.4	21,04 Ba.
639	100.00		

Es entspricht also auch die Analyse dieser Krystalle der Formel:



Die letzte Mutterlauge dieser letzten Krystalle über Schwefelsäure eingedunstet hinterliess ebenfalls nur eine kleine Menge derselben Blätter.

Es ist uns daher nicht zweifelhaft, dass aus dem Metabromtoluol nur eine Sulfosäure entsteht. Wir werden aber die Untersuchung wiederholen und ebenfalls andere Abkömmlinge des Metabromtoluol darstellen.

## 229. H. Hübner und F. Bente: Ueber Benzylchlorid und über die gleichartige Wirkung von Chlor und Salpetersäure auf dasselbe.

Der eine von uns hat schon früher gemeinsam mit Heinzerling die Frage zu untersuchen begonnen: ob sich alle Grundstoffe oder Gruppen von entschieden gleichartiger Beschaffenheit, also ausgesprochen chemisch-negativer (oder saurer) oder chemisch-positiver (oder basischer) Natur bei Vertretung des Wasserstoffs in Kohlenwasserstoffen ganz gleichartig verhalten, also dasselbe Wasserstoffatom ersetzen.

Wie schon in der angeführten Abhandlung angegeben ward, hat man weitaus in der Mehrzahl der Fälle ein durchaus gleichartiges Verhalten gleichartiger Bestandtheile gegen die Kohlenwasserstoffe und ihre Abkömmlinge (also vielleicht gegen alle Verbindungen) beobachtet.

Aber man hat auch Ausnahmen von diesem so wahrscheinlich erscheinenden Gesetz beobachtet. Diese Ausnahmen bestehen meist nur in flüchtigen Beobachtungen, die wenig Anspruch auf Beachtung haben. Nur ein Ausnahmefall ist genau untersucht und verdient eine gründliche Würdigung, da er leicht auf einem sehr begreiflichen Irrthum beruhen kann.

Beilstein und Kuhlberg<sup>1)</sup> haben nämlich beobachtet, dass aus dem Benzylchlorid (Benzolchlorid)  $C_6 H_5 \cdot CHCl_2$  und Chlor Parachlorbenzylchlorid  $C_6 H_2 Cl H_2 \cdot CHCl_2$  und daraus bei Oxydation Parachlorbenzoesäure entsteht, dagegen aus demselben Benzylchlorid und Salpetersäure eine Nitroverbindung, die oxydirt Meta-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 146, 333.