

Für die Bibliothek sind folgende Zeitschriften im Austausch eingegangen:

Revue hebdomadaire. No. 44, 45.

Moniteur scientifique. Décembre.

Annalen der Landwirthschaft. No. 98—101.

Deutsche Industriezeitung. No. 50, 51, 52.

Chemisches Centralblatt. No. 50.

Revue scientifique. No. 24.

Zeitschrift für analytische Chemie. 1873. Heft 8.

Archiv der Pharmacie. November.

The American Chemist. No. 4 u. 5.

Journal für practische Chemie. No. 9—13.

Sitzungsberichte der phys. med. Societät zu Erlangen. Heft 5.

Durch Kauf:

Comptes rendus. No. 22.

Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 210. Heft 5.

Mittheilungen.

402. C. Wurster: Constitution der Dibrombenzole.

(Eingegangen am 13. Dezember.)

Von den drei theoretisch möglichen Dibrombenzolen sind bisher zwei mit Sicherheit bekannt und rein dargestellt worden, das feste bei $+89^{\circ}$ schmelzende und das flüssige Dibrombenzol. Letzteres ist von V. Meyer und Stüber rein erhalten worden, während die Angaben Riese's über ein durch Bromiren von Benzol entstehendes flüssiges Isomeres es nicht sicher machen, dass der von ihm erhaltene Körper rein war; vielmehr muss ihm nach seiner Gewinnungsmethode noch festes Dibrombenzol beigemischt gewesen sein. Das genannte flüssige Dibromid entsteht bei der Behandlung von Benzol mit Brom neben dem festen Dibrombenzol in sehr geringer Menge; es wurde zuerst von Riese¹⁾ isolirt und beschrieben. Von dem Dibromanilin ausgehend, erhielten V. Meyer und Stüber²⁾ ebenfalls ein flüssiges Dibrombenzol durch Eliminirung der Amidgruppe nach der Methode von Griess, welches nach der Darstellungsmethode und den Eigenschaften als ein einziges Individuum zu betrachten ist. Aus kleinen aber constanten Unterschieden glaubten V. Meyer u. Stüber schliessen zu müssen, ein von dem Riese'schen Dibrombenzol verschiedenes Produkt in Händen zu haben.

Es sind die Unterschiede dieser flüssigen Dibrombenzole aber äusserst geringe, sodass dieselben überhaupt nur schwierig durch

¹⁾ Diese Berichte II, S. 61. Riese, Dissert. 1869. Zürich.

²⁾ Diese Berichte IV, S. 956 u. V, S. 52.

vergleichende Versuche constatirt werden konnten, und da V. Meyer und Stüber von dem Riese'schen Dibromid nur kleine Mengen zur Disposition hatten, so scheint es nicht unmöglich, dass die Verschiedenheiten durch geringe Mengen anhaftender Verunreinigungen bedingt werden und durch fortgesetzte Reinigung verschwinden.

Um diese Frage zu lösen, habe ich eine ausführliche Untersuchung dieser Körper begonnen.

Das feste Dibrombenzol gehört sicher der Parareihe an. V. Meyer hat dasselbe in Terephtalsäure übergeführt; es können deshalb die flüssigen Dibrombenzole bloß der Ortho- oder der Meta-Reihe angehören, und diesen Zusammenhang nachzuweisen, nahm ich mir zuerst vor. Da mir gerade keine grössere Menge Riese'schen Produktes zu Gebote stand, so begann ich mit der ausführlichen Untersuchung des leichter zu erhaltenden Dibrombenzols von V. Meyer und Stüber.

Bei der Darstellung desselben verfuhr ich wesentlich nach den Angaben der Entdecker, durch Eintragen von Dibromanilin (aus Acetanilid) in mit salpetriger Säure behandelten absoluten Alkohol und Zersetzen der Diazoverbindung durch Erwärmen, Ausfällen des Productes mit Wasser, Reinigen durch Destillation mit Wasserdampf und Fractioniren erhält man bald das reine Dibromid. Die Ausbeute an Dibrombenzol ist sehr befriedigend. Zur Untersuchung wurde der von 210° — 217° siedende Theil angewandt.

Zur Ueberführung des Dibrombenzols in eine Dicarbonsäure ist die Methode von Fittig schon von V. Meyer und Stüber ohne Erfolg versucht worden. Es war bloß noch die Methode von Wurtz, welche einigermaßen Aussicht hatte, Resultate zu ergeben. Aus diesem Grunde habe ich es für gut gehalten, zur Ueberführung des flüssigen Dibrombenzols in eine Dicarbonsäure dasselbe nach der Methode von Wurtz mit Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam zu behandeln. Die Reaction verläuft im gewünschten Sinne, und dieselbe ist wahrscheinlich einer ausgedehnteren Anwendung zur Lösung derartiger Probleme fähig. Je nach der Menge der angewandten Agentien hat man es in der Hand, bloß das eine oder beide Bromatome durch die Carboxylgruppe zu ersetzen, und ich bin so vom Dibrombenzol sowohl zu einer Brombenzoesäure, als auch zu einer Benzoldicarbonsäure gelangt.

Ueberführung des Dibrombenzols in Brombenzoesäure.

Bei der Ausführung des Versuchs wurde vollständig nach der Angabe von Wurtz verfahren: 20 gr. Dibrombenzol (Spkt. 210° — 217°) wurden mit 20 gr. Chlorkohlensäureäther und 7 gr. Natrium (als 1procentiges Amalgam) am aufsteigenden Kühler im Salzbad erhitzt. Während der Operation entweichen viel Gase; nach achtstündigem

Erhitzen hatte das Quecksilber seine Beweglichkeit wieder angenommen, und die Flüssigkeit war in eine trockene Salzmasse verwandelt. Das von dem Quecksilber getrennte Salz wurde wiederholt mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Flüssigkeit zur Trockene verdampft und mit Wasser behandelt; es schied sich hierbei viel unverändertes Dibrombenzol ab; dasselbe wurde durch Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether entfernt, die so gereinigte Salzlösung eingedampft und die gebildete Säure durch Salzsäure als gelbe sich zusammenballende Flocken abgeschieden. Dieselben wurden abfiltrirt und zur Trennung von hartnäckig anhaftendem Harze in viel kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gelöst, welche das Harz zurückhielt, das farblose Filtrat wurde unter lebhaftem Sieden eingedampft zur Entfernung der Benzoesäure, der Rückstand in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure gefällt. Schon bei der Bestimmung des Schmelzpunktes der hierbei abgeschiedenen Säure zeigte sich, dass dieselbe kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge sei: der grösste Theil schmolz bei 140° , der Rest über 250° . Am Platindraht gab dieselbe eine deutliche Bromreaction; das Brom wurde noch direct nachgewiesen durch Zersetzen der Säure mit Kalium, Ansäuern und Zusatz von Silberlösung. Das Ammoniaksalz der Säure mit Chlorbarium versetzt, gab einen dicken weissen Niederschlag. Diese Thatsachen machten es sehr wahrscheinlich, dass eine Brombenzoesäure vorlag, und zwar Metabrombenzoesäure. War nun die andere gebildete Säure Isophtalsäure, so war die Trennung dieser beiden mit keinerlei Schwierigkeiten verknüpft, da metabrombenzoesaurer Baryt in kaltem Wasser unlöslich ist, während Isophtalsäure ein leicht lösliches Barytsalz bildet. Es wurde desshalb die ganze Menge der Säure in das Ammoniaksalz übergeführt und mit Chlorbarium versetzt; das abfiltrirte und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigte Barytsalz gab mit Salzsäure versetzt eine bromhaltige Säure, deren Eigenschaften vollkommen mit denen der Metabrombenzoesäure übereinstimmten. Der Schmelzpunkt der gefällten sowohl, als der sublimirten Säure lag bei 153° — 154° .

Der Wassergehalt des Barytsalzes wurde in Uebereinstimmung mit Wroblewsky¹⁾ zu 4 Molekülen gefunden. Die Analyse ergab:

Ber. für	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} - \text{COO} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} - \text{COO} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} - \text{COO} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} - \text{COO} \end{matrix}} \right\} \text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}.$	Gefunden.
	Ba 22.49	22.43
	H ² O 11.82	11.84.

¹⁾ Annalen Chem. u. Ph. Bd. 168. S. 158.

War bei der Reaction Isophtalsäure gebildet, so musste dieselbe sich in der Mutterlauge des Bariumsalzes befinden; es wurde aus dieser die freie Säure wieder abgeschieden und zur Entfernung kleiner Mengen noch beigemengter Brombenzoesäure mit Natriumamalgam und Wasser behandelt. Die regenerirte Benzoesäure wurde mit Wasser weggekocht, die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand in Ammoniak gelöst und die Säure mit Salzsäure abgeschieden.

Das Barytsalz dieser Säure war, wie erwähnt, in Wasser sehr leicht löslich, selbst die concentrirte Lösung des Ammonsalzes wurde durch Chlorbarium nicht mehr getrübt; mit Silbernitrat wurde ein unlösliches Silbersalz erhalten. Die freie Säure bildete gut ausgebildete, in Wasser sehr wenig lösliche Nadeln, die genau die Form der Isophtalsäurekrystalle zeigten; sie schmolz erst oberhalb 300° zu einer beim Erkalten sofort wieder erstarrenden Flüssigkeit, und war ohne wesentliche Zersetzung sublimirbar.

Diese Eigenschaften lassen über die Identität der Säure mit der Isophtalsäure, obwohl bis jetzt keine Analyse ausgeführt ist, keinen Zweifel.

In der Mutterlauge der Isophtalsäure wurde auf Phtalsäure geprüft durch Ausschütteln mit Aether; doch konnte dieselbe nicht nachgewiesen werden; ebenso wenig liess sich in dem bei der Reaction entstandenen Säuregemenge Terephtalsäure nachweisen.

Bei einem zweiten Versuch vergrösserte ich die Menge Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam, es entstand hierbei weniger Brombenzoesäure neben einer verhältnissmässig viel grösseren Menge Isophtalsäure. Da die entstehende Isophtalsäure ihren Ursprung offenbar der zuvor gebildeten Brombenzoesäure verdankt, so habe ich zur Gewinnung grösserer Mengen von Isophtalsäure begonnen, die gewöhnliche Monobrombenzoesäure durch Behandlung ihres Aethers mit Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam in dieselbe überzuführen.

Durch diese Ueberführung glaube ich die Constitution des flüssigen Dibrombenzols als bewiesen betrachten zu dürfen; dieselbe ist auch eine neue Bestätigung des von Ador und V. Meyer¹⁾ geschlossenen Zusammenhangs der Brombenzoesäure mit der Isophtalsäure.

Sofern das Riese'sche Dibrombenzol verschieden von dem Metadibrombenzol ist, muss dasselbe dann der Orthoreihe angehören; es müssen also die Brom-Atome benachbarte Stellungen einnehmen.

Constitution des Dibromanilins.

Die Constitution des Dibromanilins aufzuklären, schien mir einiges Interesse zu besitzen, da hierdurch gleichzeitig Licht über die

¹⁾ Annalen der Chem. Bd. 159.

Constitution des Monobromanilins verbreitet werden könnte. Gelingt es, in dem Dibromanilin die Amidgruppe durch Brom zu ersetzen und zu einem bekannten Tribrombenzol zu gelangen, so ist die Constitution des Dibromanilins aufgeklärt. Indem ich so verfuhr, bin ich zu dem bekannten Tribrombenzol vom Schmelzpunkte 43—44^o gelangt.

Tribrombenzol aus Dibromanilin.

Dibromanilin aus Acetanilid, bei 79^o schmelzend, wurde mit conc. Salpetersäure übergossen, in Eiswasser gestellt und salpetrige Säure eingeleitet, bis alles Dibromanilin gelöst war. Aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit kann die Diazoverbindung isolirt werden durch Zusatz von Alkohol und viel wasserfreiem Aether, doch ist die Isolirung derselben immer mit Verlusten verknüpft und bietet sonst keinen Vortheil; es wurde deshalb das salpetersaure Salz sofort in das schwefelsaure übergeführt durch Zusatz von verdünnter Säure. Diese Lösung von schwefelsaurem Diazodibrombenzol gab auf Zusatz von Bromwasser sofort einen voluminösen orangegelben Niederschlag des unlöslichen Perbromids; dasselbe wurde abfiltrirt, gut getrocknet und durch Kochen am aufsteigenden Kühler mit absolutem Alkohol zersetzt. Die Stickstoffentwicklung fängt bald an und wird sehr heftig; nach Beendigung der Reaction wurde die dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Wasser gefällt, das abgeschiedene schwere Oel abgehoben, gewaschen und mit Wasserdämpfen überdestillirt; es geht hierbei zuerst bloß Dibrombenzol über, später bloß Tribrombenzol, welches die Kühlröhre häufig verstopft. Durch Fractioniren kann das regenerirte Dibrombenzol entfernt werden. Das Tribrombenzol siedet uncor. bei 268^o—272^o, das Destillat erstarrte erst nach mehreren Stunden, und schmolz bei 41^o, das Tribrombenzol wurde durch Abpressen gereinigt, aus Alkohol mehrere Mal umkrystallisirt, stieg der Schmelzpunkt desselben auf 43^o, der Schmelzpunkt des sublimirten lag bei 143^o—143.5^o.

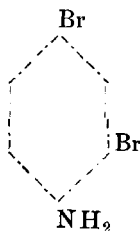
Die Analyse des aus Alkohol in langen seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Produktes ergab:

Berechnet für C ₆ H ₃ Br ₃ .	Gefunden.
Br 76.19 pCt.	75.82 pCt.

Der Körper besass alle Eigenschaften des gewöhnlichen Tribrombenzols. Zur weiteren Identificirung desselben wurde noch das Mono- und Dinitroderivat dargestellt; ersteres durch Eintragen in rauchende Salpetersäure und Erwärmen erhalten, krystallisirte in langen Nadeln und schmolz bei 95^o, letzteres durch Behandeln von Mononitroprodukt mit rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure erhalten, krystallisirte aus Alkohol in schönen glänzenden

Schuppen und schmolz bei 124° , also vollkommen übereinstimmend mit den von Mayer¹⁾ angegebenen Eigenschaften.

Hiernach ist das Dibromanilin folgendermassen constituirt:



Da das daraus entstehende Dibrombenzol, wie oben nachgewiesen, der 1,3 Reihe angehört, und das ebenfalls daraus entstehende Tribrombenzol aus dem festen Dibrombenzol (1,4) erhalten wird und deshalb auch die Stellung 1,2,4 oder die damit identische 1,3,4 besitzt, da das Dibromanilin aus Monobromanilin entsteht, so kann dieses bloß die Stellung 1,2 oder 1,4 besitzen. Ein Zusammenhang desselben mit der Metabrombenzoesäure, wie ihn V. v. Richter behauptet, ist nach dieser Bildungsweise nicht annehmbar. Ich will indess bemerken, dass die eben beschriebene Reaction, wie alle auf Anwendung von Diazoverbindungen beruhenden, nicht allzu sichere Schlüsse zu ziehen erlaubt, da, wie schon mehrfach beobachtet, hierbei nicht immer directe Ersetzung stattfindet.

Dibromanilin aus Nitrodibrombenzol.

Bei der Vergleichung der beiden flüssigen Dibrombenzole habe ich auch die Amidoderivate aus den Nitroprodukten derselben dargestellt, in der Hoffnung, diese Derivate leicht unterscheiden zu können.

Bei beiden Nitroderivaten geht die Reduction mittelst Zinn und Salzsäure sehr leicht und ohne Harzbildung von statten. Zur Gewinnung der Base kann man verschieden vorgehen, entweder mit Zusatz von Kalilauge und Ausschütteln mit Aether oder durch directes Fällen der sauren Lösung mit Wasser, wobei die Basen, deren Verwandtschaft zu Säuren sehr gering sind, sofort sich ausscheiden. Die Dibromaniline können am besten durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser gereinigt werden.

Aus dem Nitrometadibrombenzol entsteht hierbei ein Dibromanilin vom Schmelzpunkt 79° , das in seinen übrigen Eigenschaften vollkommen mit denen des gewöhnlichen Dibromanilins, aus welchem ja das Dibrombenzol selbst erhalten worden, überein-

¹⁾ Annalen Chem. u. Pharm. 137, S. 225.

stimmt. Also tritt beim Nitriren des Dibrombenzols die Nitrogruppe an dieselbe Stelle, wo die Amidgruppe sich vorher befand, und besitzt dasselbe also ebenfalls die Stellung 1, 3, 4.

Die Analyse des Dibromanilins aus Nitrometadibrombenzol ergab:

Berechnet für $C_6H_4Br_2NH_2$.		Gefunden.
C	28.68	28.84
H	1.99	2.54
Br	63.74	63.35

Das Riese'sche Nitrodibrombenzol giebt bei der Reduction ein bei 78° schmelzendes Amidproduct, das sich auch sonst dem Dibromanilin sehr ähnlich verhält. Mit jedem Schritte der Untersuchung treten also die Verschiedenheiten der beiden flüssigen Dibrombenzole mehr zurück. Schon vor längerer Zeit habe ich bei der Darstellung einer grösseren Menge Riese'schen Dibrombenzols in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. V. Meyer beobachtet, dass das vollkommen von festem Dibrombenzol befreite Riese'sche Dibrombenzol, (durch Abfiltriren mit einem Eisfilter) auch in einer Kältemischung von -25° nicht mehr erstarrt; es hatte also Riese ein noch nicht völlig reines Product in Händen, und ist hiermit schon einer der Hauptunterschiede der beiden flüssigen Dibrombenzole gefallen. Ganz verschieden ist blos das Verhalten gegen Salpetersäure, indem das eine sich unter spontaner Wärmeentwicklung löst, das Meta- dagegen erst beim Erwärmen; doch kann dies auch durch dem Riese'schen noch beigemengte Verunreinigungen bedingt sein, denn unreines Metadibrombenzol löst sich zuweilen in sehr concentrirter Salpetersäure auch unter Selbsterwärmung auf.

Ich hoffe, in kurzer Zeit diese Frage endgültig entscheiden zu können.

Zürich. Laboratorium des H. Prof. V. Meyer. Dezember 1873.

403. Victor Meyer: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. (Siebente Mittheilung.)

(Eingegangen am 14. December.)

In einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung über die Nitroverbindungen der Fettreihe haben Wurster und ich mitgetheilt, dass alkoholisches Kali in einer sehr auffallenden Weise auf Nitroäthan einwirke. Während nämlich beim Zusatz von alkoholischer Natronlauge zu Nitroäthan sofort ein weisser Niederschlag der Verbindung

$C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} Na \\ NO_2 \end{array} \right.$ entsteht, giebt alkoholisches Kali nicht nur keine Fällung, sondern die mit Wasser versetzte Lösung scheidet auch auf