

Die Analyse hat folgende Resultate gegeben:

$C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$ .	Berechnet.	Gefunden.		
$C_6$ 72	—	—	—	—
$H_{12}$ 12	—	—	—	—
$O_2$ 32	—	—	—	—
$Cl_2$ 71	37.96 pCt.	37.44 pCt.	37.87 pCt.	
187				

Dieses Diallyldichlorhydrin ist eine farblose, dике, zähe Flüssigkeit von frischem Geruche und pikantem Geschmacke. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether. Seine Dichte ist bei 7° C. gleich 1.4. Es lässt sich nicht destilliren.

Dieses Diallylchlorhydrin besteht aus zwei aneinander geschweissten Fragmenten  $C_3H_5(OH)Cl$  des Glycerindichlorhydrins. Auch verhält es sich gegenüber den Reagentien, wie negative Chlorüre, Alkalien, Salpetersäure etc., gleich diesem.

Dieses Produkt wird mir gestatten, zahlreiche vieratomige Diallylderivate zu bereiten. Ich hoffe, den Diallylerythrit  $\begin{matrix} C_3H_5(OH)_2 \\ | \\ C_3H_5(OH)_2 \end{matrix}$  darzustellen.

Die Constitution des Diallyldichlorhydrins ist noch unbestimmt; es ist nicht möglich, diesem Dichlorhydrin eine Structurformel beizulegen. Immerhin ist es sicher, dass die Radicale (OH) und Cl an vier verschiedene Atome Kohlenstoff gebunden sind. Ich nehme mir vor, diesen Körper zu oxydiren, um, wenn er, wie es wahrscheinlich ist, die beiden Gruppen  $CH_2(OH)$  enthält, die Bichloradipinsäure  $\begin{matrix} C_3H_3ClOOH \\ | \\ C_3H_3ClOOH \end{matrix}$  zu erhalten.

Löwen, den 12. März 1874.

## 125. C. Wurster und U. Grubenmann: Ueberführung des Dinitrobenzols in Dibrombenzol.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. V. Meyer.)

In seiner grossen Arbeit über Diazoverbindungen führt Griess an, dass er aus dem bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzol<sup>1)</sup>, welches aus Dinitrobenzol durch Ersetzung einer Nitrogruppe durch Brom entsteht, wiederum durch Ersetzen der Nitrogruppe durch Brom ein flüssiges Dibrombenzol erhalten habe, ohne aber weitere Angaben über die Eigenschaften dieses Körpers zu machen.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1867, S. 609.

Wie nun vor Kurzem nachgewiesen wurde, gehört das Dinitrobenzol mit grosser Wahrscheinlichkeit zur Meta-Reihe, und sollte, wenn diese Voraussetzung richtig ist, aus Dinitrobenzol das von V. Meyer und Stüber dargestellte flüssige Dibrombenzol entstehen, dessen Zusammenhang mit der Metabrombenzoesäure von Einem von uns nachgewiesen worden ist. Dies ist nun wirklich der Fall. Der von Griess nur als flüssiges Dibrombenzol bezeichnete Körper erwies sich bei Wiederholung der Arbeit als reines Metadibrombenzol.

Darstellung des bei  $56^{\circ}$  schmelzenden Bromnitrobenzols.

Dieser bisher nur aus Binitrobenzol mühsam zu erhaltende Körper ist von Einem von uns vor Kurzem <sup>1)</sup> aus dem bei  $104^{\circ}.5$  schmelzenden Bromnitroamidobenzol mit Salpextrigäther erhalten worden. Auch das von Hübner durch Nitriren von Bromacetanilid und Eliminierung der Acetylgruppe erhaltene Bromnitroamidobenzol <sup>2)</sup> liefert, wie wir gefunden haben, das bei  $56^{\circ}$  schmelzende Bromnitrobenzol bei Eliminierung der Amidgruppe, und ist dieses Bromnitroamidobenzol daher als das beste Material zur Gewinnung des Körpers anzusehen.

400 Gramm Acetanilid wurden mittelst Bromwasser bromirt, das trockene Bromacetanilid in kaltgehaltene Salpeterschwefelsäure eingetragen, die klare Flüssigkeit in Wasser gegossen, das ausgeschiedene und filtrirte Bromnitroacetanilid mit der berechneten Menge wässerigen Natronhydrates in der Wärme zersetzt. Das beim Erkalten der Flüssigkeit sich abscheidende rohe Bromnitroanilin wurde abfiltrirt, getrocknet und mit Salpextrigäther behandelt, der Alkohol theilweise abdestillirt, das Produkt mit Wasser gefällt und das Bromnitrobenzol theils mit Wasser, besser mit überhitztem Wasserdampf, überdestillirt. Zur Reinigung des rohen Bromnitroamidobenzols verfährt man am besten nach der von V. Meyer und Wurster angegebenen Methode, nämlich Auskochen des Rohproduktes mit concentrirter Salzsäure, worin sehr viel Harz ungelöst zurückbleibt, und Fällen mit Wasser. Doch ist diese Reinigung zur Darstellung des Bromnitrobenzols nicht unbedingt nothwendig.

Das mit Wasserdampf überdestillirte Bromnitrobenzol wird durch Abpressen von gleichzeitig mit übergegangenen flüssigen, phenolartigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, S. 1542.

<sup>2)</sup> Theoretisch sollten die von Hübner und von V. Meyer u. Wurster dargestellten Bromnitroamidobenzole identisch sein. Ob der Unterschied der Schmelzpunkte des von Hübner erhaltenen ( $111^{\circ}$ ) und des von V. M. & W. erhaltenen ( $104^{\circ}.5$ ) bei weiterer Reinigung verschwindet, lassen wir dahingestellt; wir halten dies bei dem Hübner'schen Körper für wahrscheinlich, da Hübner in derselben Abhandlung auch den Schmelzpunkt des daraus erhaltenen Phenylendiamins um einige Grade zu hoch, nämlich bei  $102^{\circ}$  —  $103^{\circ}$  liegend angiebt, während V. M. & W. scharf den richtigen von Griess, Salkowski, Zincke angegebenen Schmelzpunkt  $99^{\circ}$  fanden.

Körpern befreit. Das öfter abgepresste und einmal aus Alkohol umkrystallisirte Produkt schmilzt bei  $55^{\circ}$ ; durch weiteres Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt bis  $56^{\circ}$ . Die Analyse desselben ergab:

Berechnet für $C_6H_4$	$\begin{array}{l} \nearrow Br \\ \searrow NO_2 \end{array}$	Gefunden.
Br	39.60 pCt.	39.34 pCt.

Erhalten wurden 90 gr. Bromnitrobenzol, die Ausbeute ist also, wie bei allen diesen Reactionen, bei weitem nicht die theoretische.

Die Reduction zu Bromanilin mit Zinn und Salzsäure geht äusserst ruhig vor sich; das in Salzsäure schwer lösliche, in schönen weissen Nadeln krystallisirende Zinndoppelsalz wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der abfiltrirten und eingedampften Lösung krystallisirt das salzsaure Bromanilin in schönen, weissen Blättern heraus; Kalilauge macht aus dem Salz die Base frei als gelb gefärbtes, in Wasser untersinkendes Oel. Dasselbe wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Das Bromanilin war äusserst rein; es ging vom ersten bis letzten Tropfen bei  $241.5^{\circ}$  über; Anilin siedete unter denselben Umständen bei  $180^{\circ}$ . Dieser Körper war bisher bloss im flüssigen Zustande bekannt; beim Einbringen in eine Kältemischung erstarrt indessen das Bromanilin beim Kratzen mit einem Glasstabe zu einem harten Krystallkuchen, der aber schon bei Handwärme wieder schmilzt. Ein in den schmelzenden Körper eintauchendes Thermometer zeigt während der ganzen Dauer des Schmelzens unverändert  $+16^{\circ}$ . Ist dagegen das Bromanilin nicht absolut rein, so erstarrt es auch bei  $-27^{\circ}$  nicht. Das geschmolzene Bromanilin erstarrte wieder bei  $0^{\circ}$  zu einer strahlig krystallinischen Masse; doch ist die Eigenschaft des Wiedererstarrens natürlich ebenfalls nur dem absolut reinen Körper eigenthümlich.

Das salzsaure Bromanilin ist in Wasser leicht, in Salzsäure sehr schwer löslich und krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen. Die Analyse desselben ergab:

Berechnet	Gefunden.	
für $C_6H_4BrNH_3Cl$ .	I.	II.
Cl	17.02	16.6
		17.05.

Das Platindoppelsalz, als gelber krystallinischer Niederschlag erhalten, ergab bei der Analyse:

Berechnet	Gefunden.	
für $(C_6H_4BrNH_3Cl)_2PtCl_4$ .	I.	II.
Pt	26.09	26.01
		26.15.

Zur Ueberführung in ein Dibrombenzol wurde das Bromanilin mit Salpetersäure übergossen, salpetrige Säure, bis zur vollständigen Lösung, eingeleitet und verdünnte Schwefelsäure zugefügt; durch Brom-

wasser wurde ein Perbromid auffallenderweise ölförmig ausgefällt. Dasselbe erstarrte aber beim Stehen über Schwefelsäure und Kalkhydrat zu einer durch anhaftendes Brom braungefärbten Krystallmasse. Beim Uebergiessen des Perbromids mit ganz absolutem, heissem Alkohol trat eine sehr starke Gasentwicklung ein; die Zersetzung wurde durch Kochen vollendet. Auf Zusatz von Wasser fiel ein braun gefärbtes, angenehm riechendes, schweres Oel aus. Dasselbe wurde mit Wasser überdestillirt, abgehoben, getrocknet und fractionirt.

Die ersten Tropfen gingen bei  $200^{\circ}$  über, das Hauptprodukt zwischen  $214^{\circ}$ — $220^{\circ}$ ; auch durch öfteres Fractioniren wurde der Siedepunkt nicht ganz constant. Die Ausbeute an Dibrombenzol ist verhältnissmässig sehr gut; doch entstehen neben demselben höher siedende Produkte, wahrscheinlich Tribrombenzol. Die Analyse des von  $214^{\circ}$ — $220^{\circ}$  übergegangenen Produktes ergab:

Berechnet für $C_6H_4Br_2$ .	Gefunden.	
	I.	II.
67.75	67.3	67.4.

In eine Kältemischung von  $-27^{\circ}$  gebracht, veränderte das Oel sein Aussehen nicht im Geringsten; auch beim Reiben mit einem scharfen Glasstabe fand weder Krystallisation, noch auch die geringste Trübung statt.

Concentrirte Salpetersäure (1.5) wirkt in der Kälte nicht auf das Dibrombenzol ein; erst beim Kochen wird dasselbe aufgelöst. Auf Zusatz von Wasser fällt das Nitroprodukt sofort fest aus; beim Abpressen giebt dasselbe kaum bemerkbare Spuren flüssiger Körper an das Papier ab. Dieses Verhalten ist ganz charakteristisch für das von V. Meyer und Stüber beschriebene Metadibrombenzol. Das durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Nitroprodukt schmilzt bei  $61^{\circ}$ , wie V. M. u. St. es angegeben haben. Eine Brombestimmung des Nitroproduktes ergab:

Berechnet für $C_6H_3$	Gefunden.	
	$\begin{matrix} \nearrow Br_2 \\ \searrow NO_2 \end{matrix}$	
56.94	56.4.	

Zur weiteren Identificirung wurde das Nitroprodukt mit alkoholischem Ammoniak unter Druck behandelt. Es entstand, wie zu erwarten, das vor Kurzem von Einem von uns beschriebene bei  $150^{\circ}$  schmelzende Bromnitroamidobenzol, dessen Eigenschaften vollkommen mit dem aus Nitrometadibrombenzol entstandenen übereinstimmen.

Nach dem eben Angeführten ist an der Identität des aus Dinitrobenzol durch Ersetzung der beiden  $NO_2$ -Gruppen durch Brom entstehenden Dibrombenzols mit dem von V. Meyer und Stüber aus Dibromacetanilid erhaltenen Dibrombenzol nicht zu zweifeln. Da letz-

teres, wie Einer von uns vor Kurzem<sup>1)</sup> fand, bei der Ersetzung eines Broms durch Carboxyl nach der Methode von Wurtz Metabrombenzoësäure liefert, so ist durch diese Ueberführung ein Zusammenhang des Dinitrobenzols mit der Isophthalsäure hergestellt und also die Metastellung derselben von Neuem bestätigt.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium, März 1874.

### 126. W. Michler: Zur Kenntniss der Azoverbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. V. Meyer.)

Vor einiger Zeit haben V. Meyer und ich eine durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Dinitrobenzoësäure entstehende Säure beschrieben, welche durch Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Wasser, Chloroform, Benzol, Eisessig, Nitrobenzol), gänzlichen Mangel an Krystallisationsfähigkeit und tief schwarzbraune Farbe sich auszeichnete. Körper von derartigen Eigenschaften pflegen von den Chemikern als zur Untersuchung nicht geeignet bei Seite geschoben zu werden. Dies hat in den meisten Fällen unzweifelhaft seine volle Berechtigung; allein wir glaubten, dass, wenn es durch ausdauernde Untersuchungen gelänge, solche Substanzen möglichst vielseitig zu beleuchten, durch alle möglichen Prüfungen die Reinheit derselben nachzuweisen und sie endlich nicht nur von krystallisirten Substanzen abzuleiten, sondern sie auch in solche wiederum überzuführen, alsdann der Werth einer solchen, wenn auch mühsamen und wenig erquicklichen Arbeit darum kein geringerer sein würde, weil die untersuchten Substanzen nicht das sind, was man einen „schönen Körper“ zu nennen pflegt; sondern wir hielten eine solche Arbeit, wenn es gelänge, ihre Schwierigkeiten zu überwinden, gerade deswegen für lohnend. Aus diesem Grunde habe ich, auf den Wunsch des Hrn. Prof. V. Meyer, die damals begonnene Untersuchung weiter fortgeführt und erlaube mir heut, über die gewonnenen Resultate zu berichten.

#### Biazoxybenzoësäure.

Den Eigenschaften der damals kurz beschriebenen Biazoxybenzoësäure habe ich kaum mehr etwas hinzuzufügen.

Sie bildet ein schwarzes amorphes Pulver, das zu einer spröden, glänzenden, der Thierkohle gleichen Masse trocknet. Die damals aus den

Analysen des Ag-, Zn-, Ba-Salzes abgeleitete Formel  $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ N \diagdown \\ O \\ N \diagup \end{array} \right.$

habe ich auch durch die Analyse der freien Säure bestätigt, welche ergab:

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, S. 1486.