

Wasser, des Acroleinbromids mit Ammon und das Oxydationsprodukt des Acroleinbromids bieten.

Dieses letztere Oxydationsprodukt kann der Entstehung nach kaum etwas anderes sein als eine Bibrompropionsäure. Dies vorausgesetzt, ist die schön krystallisirt zu erhaltende Substanz jedoch weder mit der von Tollens als α , noch mit der als β bezeichneten Bibrompropionsäure identisch.

Dieses Resultat würde die Behauptung, dass das Acrolein zum Allylalkohol nicht in dem Verhältnisse steht, wie es die Tollens'schen Formeln zum Ausdrucke bringen, bestätigen, denn im letzteren Falle müsste das Acroleinbromid bei der Oxydation dieselbe Bibrompropionsäure liefern, wie das Allylalkoholbromid, was, soweit die Thatsachen bis jetzt sprechen, nicht der Fall ist.

254. A. Rinne und Th. Zincke: Ueber ein neues Dinitrobenzol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 22. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die in den letzten Jahren über die Benzolderivate ausgeführten Untersuchungen haben unsere Kenntnisse dieser Verbindungen nach den verschiedensten Richtungen hin erweitert; man hat eine Menge neuer Derivate dargestellt und manche recht fühlbare Lücke in den verschiedenen Reihen ist hierdurch ausgefüllt worden. Ganz speciell haben sich die Biderivate einer besonderen Aufmerksamkeit zu erfreuen gehabt; von den meisten Biderivaten kennt man jetzt die drei von der Kekulé'schen Theorie geforderten Modificationen und auch die Frage nach der Zusammengehörigkeit derselben ist bei einer grossen Anzahl in befriedigender Weise gelöst worden.

Merkwürdiger Weise hat bis jetzt nur ein einziges Dinitrobenzol dargestellt werden können; verschiedene allerdings nicht zahlreiche Versuche, welche zur Gewinnung einer isomeren Modification angestellt worden sind, haben entweder das schon bekannte Dinitrobenzol gegeben oder zu gar keiner Dinitroverbindung geführt. Die aromatische Theorie deutet selbstverständlich eine Anzahl von Methoden an, um zu einem isomeren Dinitrobenzol zu gelangen. So lag es beispielsweise nahe, das Nitranilin aus gewöhnlichen Dinitrobenzol in ein Dinitranilin zu verwandeln und aus letzterem die Amidogruppe zu eliminiren. V. Meyer und Stüber¹⁾ haben diesen Weg versucht; es ist ihnen aber auf keine Weise gelungen, eine zweite Nitrogruppe in das erwähnte Nitranilin einzuführen. Ein weiterer nahe liegender

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 165, 182.

Ausgangspunkt war in dem Griess'schen Bromnitrobenzol gegeben, in welchem Br und NO_2 dieselbe Stellung einnehmen, wie die beiden NO_2 im Dinitrobenzol; eine neu hinzutretende NO_2 -Gruppe konnte hier zu der schon vorhandenen möglicherweise eine abweichende Stellung einnehmen; in den beiden anderen Bromnitrobenzolen stellt sich die zweite Nitrogruppe bekanntlich zu der vorhandenen genau wie im Benzol selbst. Unsere Erwartungen wurden jedoch getäuscht; trotz vielfacher Versuche ist es uns nicht gelungen, das Griess'sche Bromnitrobenzol in ein Dinitrobrombenzol überzuführen, aus allen Nitrationsmischungen wurde es unverändert wieder erhalten. Diese Widerstandsfähigkeit des Bromnitrobenzols ist sehr auffällig; sie zeigt sich auch anderen Reagentien gegenüber, so lässt sich z. B. das Brom nicht gegen OH oder NH_2 austauschen. Wir haben vielfache Versuche angestellt, um diese Reactionen zu verwirklichen, aber dabei weder ein Nitroanilin, noch irgend erhebliche Mengen eines Nitrophenols erhalten. Bei Einwirkung von schmelzendem Kali wurde allerdings Nitrophenol gebildet, aber in so geringer Menge, dass eine Untersuchung unterbleiben musste; auch alkoholisches Ammon wirkte einmal ein, der in geringer Menge erhaltene Körper schien aber eine Azoverbindung zu sein.

Die in Betreff des Dinitrobenzols erhaltenen negativen Resultate veranlassten nun noch einige weitere Versuche, um das vorgesteckte Ziel zu erreichen; wir haben diese Versuche aber einstweilen sistirt, da wir inzwischen fanden, dass bei der Ueberführung des Benzols in die Dinitroverbindung zwei Modificationen entstehen, deren Trennung ohne grosse Schwierigkeit gelingt.

Zur Darstellung des rohen Dinitrobenzols, dessen wir uns für die Bereitung des erwähnten Bromnitrobenzols bedient haben, wurde Benzol in eine Mischung von gleichem Volumen englischer Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ohne abzukühlen einfließen gelassen und die ganze Mischung hernach noch kurze Zeit gekocht. Nach dem Abwaschen und Auspressen wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die Hauptmenge des gewöhnlichen Dinitrobenzols zuerst auskrystallisirt und das neue trotz seiner Schwerlöslichkeit gelöst bleibt. Bleiben die Mutterlaugen einige Zeit stehen, so setzen sich bald krystallinische Krusten ab, die das zweite Dinitrobenzol enthalten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol, worin das alte Dinitrobenzol leicht löslich ist, lässt sich dann das erstere in völlig reinem Zustande gewinnen.

Das auf diese Weise dargestellte Dinitrobenzol krystallisirt aus heissem Alkohol bei langsamem Erkalten in fast farblosen fächerförmig aneinander gereihten grossen Nadeln, bei raschem Erkalten werden kleinere glänzende Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 171 bis 2° und lässt sich mit grosser Leichtigkeit sublimiren; das Sublimat

besteht aus farblosen glänzenden Nadeln, welche ebenfalls bei 171 bis 172° schmelzen. In kaltem Alkohol ist das Dinitrobenzol ziemlich schwer löslich, in heissem bedeutend leichter; auch in Aether, Benzol und Chloroform löst es sich mit einiger Leichtigkeit; von Wasser wird es fast gar nicht gelöst.

Die Analyse ergab:

0.2208 Grm. lieferten 0.0502 H₂O und 0.3507 CO₂,

0.2355 Grm. lieferten 0.055 H₂O und 0.3726 CO₂.

| Ber. für C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂ . | | Gefunden. | |
|--|-------|-----------|-------|
| | | I. | II. |
| C | 42.85 | 43.31 | 43.15 |
| H | 2.38 | 2.52 | 2.59. |

Die interessanteste Seite dieses Dinitrobenzols sind natürlich seine Beziehungen zu den andern Biderivaten; da sämmtliche den drei möglichen Dinitrobenzolen nahe stehenden Verbindungen bekannt sind, so war eine Feststellung derselben leicht. Ein einfacher Reductionsversuch mit alkoholischem Schwefelammonium oder mit Zinn und Salzsäure musste genügen. Wir haben beide Versuche ausgeführt und sind zu ganz übereinstimmenden Resultaten gelangt. Beim Behandeln mit Schwefelammonium liefert das Dinitrobenzol ohne Nebenprodukte das bei 146° schmelzende Nitranilin mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften; beim Reduciren mit Zinn und Salzsäure entsteht ein Phenylendiamin, welches in weissen silberglänzenden Blättchen sublimirt und bei 140° schmilzt. Das Zinndoppelsalz dieses Phenylendiamins scheidet sich aus der heissen Lösung in voluminösen, weissen Nadeln aus, welche sich beim Stehen der Flüssigkeit in dicke kompakte Krystalle verwandeln.

Nach obigen Ueberführungen gehört das beschriebene Dinitrobenzol der Reihe des festen Bibrombenzols an; es ist ein Paraderivat und die bei diesen Derivaten so häufig beobachtete Regel, dass die Schmelzpunkte höher liegen wie bei den Isomeren, findet sich auch hier bestätigt. Das schon länger bekannte, früher als Paraverbindung angesehene Dinitrobenzol gehört dagegen allen neuern Untersuchungen zufolge der Metareihe an.

Ausser den beiden Dinitrobenzolen entstehen beim Nitriren des Benzols noch andere Körper; zunächst scheidet sich, wenn die Hauptmenge der festen Produkte entfernt ist, ein braunes, mit Wasserdämpfen nur schwierig überdestillirendes Oel ab, wir vermutheten in demselben die Orthoverbindungen, haben aber kein für diese Annahme sprechendes Reductionsprodukt erhalten können. In den letzten, schon ganz wässrigen Mutterlaugen findet sich dann noch ein in Nadeln krystallisirender Körper, welcher gegen 145° schmilzt und in Wasser ziemlich löslich ist. Vielleicht ist derselbe ein Trinitrobenzol, die

erhaltene Menge reichte aber zur genauen Untersuchung nicht aus, wir haben nur ein paar Reductionsversuche gemacht, welche die Abwesenheit eines Orthodinitrobenzols ergeben haben.

255. Moritz Traube: Ueber das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Nachstehende Versuche waren schon längere Zeit vor dem Erscheinen der Untersuchungen über die Alkoholgährung von Osc. Brefeld¹⁾ von demselben Gesichtspunkte aus, d. h. zur Widerlegung der Pasteur'schen Gähringstheorie, unternommen worden.

Nach Pasteur²⁾ soll die alkoholische Zersetzung des Zuckers abhängig sein von der gleichzeitigen Organisation, Entwicklung und Vermehrung der Hefezellen, und darauf beruhen, dass die Hefe, abweichend von allen übrigen Organismen, auch bei Ausschluss der Luft wachsen und den zu ihrem Leben nöthigen Sauerstoff aus dem Zucker entnehmen könne³⁾. Es schien mir aber, wie ich das bereits in einer 1858 erschienenen Abhandlung⁴⁾ ausgesprochen hatte, aus den bekannten Versuchen Gay-Lussac's⁵⁾ über Gährung des Traubenschnitts unzweifelhaft hervorzugehen, dass eine Entwicklung der Hefe ohne Anwesenheit von Sauerstoff unmöglich sei.

Ich veröffentliche diese Versuche erst jetzt, nachdem ich zu ganz entscheidenden, von denen Brefeld's abweichenden Ergebnissen gelangt bin.

Brefeld behauptet, dass die Hefe ohne Sauerstoffgas nicht wachsen könne auf Grund von Versuchen, die als entscheidend nicht gelten können. Er verfolgte mit dem Mikroskop das Wachsthum der Hefe in einer Kohlensäure-Atmosphäre und fand, dass es selbst dann noch fort dauerte, wenn die Kohlensäure zur Beseitigung des beigemengten Sauerstoffs durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure durchgegangen war. Anstatt es nun hierdurch, wenn auch nicht völlig erwiesen, so doch wenigstens wahrscheinlich zu finden, dass die Hefe auch ohne freien Sauerstoff wachsen könne, machte er, das zu Beweisende schon als erwiesen annehmend, den seltsamen Zirkelschluss,

¹⁾ „Untersuchungen über die Alkoholgährung,“ vorgetragen in der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg 26. Juli 1873.

²⁾ „Die Alkoholgährung.“ 1851. Deutsch übersetzt von Griessmayer. Augsburg 1871. S. 37.

³⁾ Comptes rendus, 1862. Bd. 52. S. 1260.

⁴⁾ Moritz Traube. Theorie der Fermentwirkungen. Berlin 1858. Ferd. Dümmler. S. 48 und 6.

⁵⁾ Ann. de Chimie. Bd. 76. S. 245 — 260 (a. Trommsdorf Journal der Pharmacie. 1811. Bd. 20. S. 192.