

sich mit der neuen Bildungsweise, wenn auch weniger ungezwungen, in Uebereinstimmung bringen lassen.

Wir versuchen gegenwärtig, wie wir die Nitrolsäure aus Hydroxylamin erhalten haben, nun auch umgekehrt Hydroxylamin durch Spaltung der Aethylnitrolsäure zu gewinnen.

Der Gedanke lag uns nahe, in ähnlicher Weise die Einwirkung noch anderer organischer Halogenverbindungen auf Hydroxylamin zu untersuchen; doch halten wir uns hierzu nicht berechtigt, da bekanntlich Lossen mit der Untersuchung der kohlenstoffhaltigen Abkömmlinge des Hydroxylamins beschäftigt ist.

Zürich, Juli 1874.

331. Robert Schiff: Ueber die Einwirkung von Bromallyl auf salpetrigsaureres Silber.

(Eingegangen am 5. August.)

In diesen Berichten (VII, S. 225) theilt Hr. E. Brackebusch in Hamburg Versuche über die Einwirkung von Bromallyl auf Silbernitrit mit, welche im Wesentlichen folgendes ergaben: Das Produkt ist eine aus 2 Schichten bestehende Flüssigkeit; die obere, in Wasser lösliche ist salpetrigsaureres Allyl und siedet bei 85° ; die untere, ölige Schicht ist Nitropropylen, Siedepunkt 96° . Für beide ergab die Analyse die Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2$. Die ölige Schicht giebt reducirt Allylamin und giebt mit alkoholischem Natron und Kali Niederschläge von der zu erwartenden Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{NaNO}_2$ und $\text{C}_3\text{H}_4\text{KNO}_2$.

Diese Mittheilungen enthalten einige wenig wahrscheinliche Punkte. Zunächst ist es etwas auffallend, dass die beiden Isomeren nicht, wie sonst stets die Nitrite und Nitroderivate der einatomigen Alkoholradicale, mit einander mischbar und in Wasser unlöslich sind, sondern als 2 getrennte Schichten auf einander schwimmen. Ferner ist der Siedepunkt des Allylnitrürs (Nitropropylen's) bei 96° auffallend niedrig, wenn man bedenkt, dass normales Nitropropan bei $125 - 127^{\circ}$ und Pseudonitropropan bei $115 - 118^{\circ}$ siedet, und im Allgemeinen die Allylverbindungen ungefähr eben so hoch wie die normalen, circa 10° höher als die Pseudopropylverbindungen siedet.

Aus diesem Grunde liess Hr. Prof. V. Meyer zunächst einige vorläufige Versuche durch Hrn. J. Locher ausführen, um die Brackebusch'schen Angaben zu prüfen. Diese Versuche, angestellt mit

95 Gr. reinem, sorgfältig getrocknetem Bromallyl, ergaben folgendes: Die Reaction verläuft wie Hr. Brackebusch angiebt, äusserst heftig und gute Kühlung ist durchaus erforderlich. Gase entweichen in reichlicher Menge. Das abdestillirte Product bildete 2 Schichten. Die obere, nach Brackebusch's Angaben Allylnitrit, ist Wasser, dem nur äusserst geringe Mengen einer niedriger siedenden, organischen Flüssigkeit beigemengt sind.

Die untere Schicht, nach Brackebusch Nitropropylen vom Siedepunkt 96° , ist eine ganz inconstant, von circa 70° — 110° siedende, viel Bromallyl enthaltende Flüssigkeit, welche stickstoffhaltig ist. Da bei wiederholter Rectification sich kein constanter Siedepunkt zeigte, so wurde eine Fraction, die von etwa 90° — 100° übergang, gesammelt, welche das Brackebusch'sche Nitropropylen vom Siedepunkt 96° enthalten musste. Dieselbe war sehr reich an Brom und gab mit alkoholischer Natronlauge einen weissen, stickstofffreien, organische Substanz enthaltenden Niederschlag, (nach Brackebusch wäre derselbe $C_3H_4NaNO_2$) mit alkoholischem Kali schied sich allmählig ein krystallinisches Präcipitāt ab, welches aus Bromkalium mit sehr geringer Beimischung organischer Substanz bestand. (Nach Brackebusch wäre dies $C_3H_4KNO_2$.)

Diese, von den Angaben des Hrn. Brackebusch völlig abweichenden Resultate veranlassten eine schriftliche Anfrage bei Hrn. Dr. Wibel in Hamburg und dieser hatte die Gefälligkeit, eine grössere Abhandlung des Hrn. Brackebusch zu übersenden, welche der philosophischen Facultät in Göttingen als Inauguraldissertation vorgelegt worden ist, und in welcher die, in diesen Berichten nur kurz beschriebenen Versuche ausführlich mitgetheilt und durch Analysen belegt sind. Auffallend erschien es, dass in dieser Abhandlung, für die beschriebenen Produkte theilweise ganz andere Eigenschaften angegeben sind, als in der Mittheilung in den Berichten; das Nitropropylen siedet (nach der Dissertation) constant bei 107° , nach der Angabe in den Berichten bei 96° ; das Allylnitrit nach der Dissertation bei 93° , nach der Notiz in den Berichten bei 85° .

An der Hand dieser ausführlichen Mittheilungen unternahm ich nun, veranlasst durch Hrn. Prof. V. Meyer, eine vollständige Wiederholung der Brackebusch'schen Versuche; allein obgleich ich mit beträchtlichen Mengen arbeitete, konnte ich doch die von Brackebusch beschriebenen Produkte nicht erhalten.

Ich brachte 377 Gr. reines gut getrocknetes Bromallyl mit 530 Gr. ebenfalls völlig trocknen Silbernitrit¹⁾ in 6 getrennten Operationen in

¹⁾ Das Silbernitrit wurde mit ausgeglühtem Sande vermischet, da ein Vorversuch gezeigt hatte, dass ohne diese Vorsichtsmassregel durch die äusserst heftige Reaction der Kolben zersprang. Die gleiche Vorsichtsmassregel wandte auch Hr.

mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben sehr allmählich zusammen. Die äusserst stürmische Reaction wurde durch gute Kühlung gemässigt; während ihres Verlaufs entweichen brennbare Gase, Stickoxyd und weisse, trotz des sehr langen Kühlers uncondensirbare Dämpfe. Die nach stattgehabter Reaction durch Abdestilliren im Oelbade aus den 6 Kolben gewonnenen Flüssigkeiten wogen zusammen 113 Grm. Das Produkt bestand aus 2 Schichten. Die obere Schicht, 20.5 Grm. betragend, ist fast reines Wasser. Durch wiederholte Destillation derselben und gesondertes Auffangen des Flüchtigsten konnten neben grossen Mengen reinen Wassers, daraus circa $2\frac{1}{2}$ Grm., niedriger aber ganz inconstant siedender organischer Flüssigkeit erhalten werden. Da nach Brackebusch (Dissertation) der bei 93° siedende Salpetrigsäureallyläther hier zu suchen war, wurde das bei 90° — 95° Uebergegangene (0.44 Gr.) für sich aufgefangen. Es ist eine farblose, brennbare, stark nach Allylalkohol riechende Flüssigkeit. (Nach Brackebusch Dissertation S. 30) soll das Allylnitrit nicht brennbar sein.) Die erhaltene Quantität enthielt Wasser und war offenbar noch sehr unrein. Da mit einer Menge von nicht $\frac{1}{2}$ Grm. eine weitere Reinigung unmöglich, so wurde sie zusammen mit den ihr zunächst liegenden, wässrigen Fractionen mit Eisen und Essigsäure reducirt, mit Natronlauge destillirt und die Dämpfe in Salzsäure aufgefangen. Nach Verdampfen der Säure blieb ein geringer zur Analyse ungenügender Rückstand, welcher mit Platinchlorid den charakteristischen gelben Niederschlag von Platinsalmiak gab. Es hatte sich also eine kleine Menge Ammoniak gebildet.

Ich schritt nun zur Prüfung der erhaltenen öligen Schicht, (im Ganzen 92.5 Grm.), welche das Nitropropylen enthalten soll. Bei der Destillation erwies sie sich als sehr reich an Bromallyl. Durch oftmalige systematische Fractionirung versuchte ich ein constant siedendes Nitroprodukt zu isoliren, was mir aber nicht gelang. Die Flüssigkeit kochte von 65° — 112° , ohne an einer anderen Stelle als beim Siedepunkt des Bromallyls annähernd constant zu werden. Da nach Brackebusch (Dissertation S. 24) das hier zu suchende Nitropropylen constant bei 107° siedet, so fing ich das bei 103° — 110° Uebergegangene gesondert auf. Es ist farblos, vom Geruche der Allylverbindungen, enthält Stickstoff und auch Brom. Die ganze Menge dieser Fraction betrug 5—6 Grm. Im Kolben hinterblieb circa $\frac{1}{2}$ CC. brauner Flüssigkeit, deren Dämpfe das Thermometer über 114° steigen liessen. Zwischen 70° (dem Siedepunkt des Bromallyls) und 100° ging eine auch nach 7 maligen Fractioniren gänzlich inconstant siedende Flüssigkeit über, welche Stickstoff enthält. Was das bei 103° — 110° Uebergegangene betrifft, so charakterisirte es nicht nur der Gehalt an Brom,

Brackebusch bei der Einwirkung von Tribromhydrin auf Silbernitrit an. (Dissertation.)

sondern sein ganzes Verhalten als ein Gemisch; es siedet inconstant, und giebt mit alkoholischem Kali und Natron krystallinische Niederschläge, deren Menge jedoch im Verhältniss zur angewandten Flüssigkeit gering ist. Der mit alkoholischem Kali erhaltene Niederschlag ist eine organische Kaliumverbindung und besteht nicht, wie bei der Anwendung der Fraction 90° — 100° , (im Versuche des Hrn. Locher) in welcher nach Brackebusch's erster Mittheilung der Nitrokörper zu suchen war, aus Bromkalium. Da eine weitere Reinigung mit der geringen Menge nicht mehr thunlich, so wurde der grösste Theil der Fraction 103° — 110° (circa 4 Gr.) mit Eisen und Essigsäure reducirt; nach Brackebusch soll hierbei reines Allylamin entstehen. Ich destillirte die reducirte Flüssigkeit mit Natronlauge, leitete die Dämpfe in Salzsäure und dampfte zur Trockne. Es hinterblieb ein Salz, welches aus Salmiak bestand, dem eine unwägbare Spur Salz einer organischen Base beigemischt war; durch die Hofmann'sche Reaction (Chloroform mit alkoholischem Kali) wurde nämlich ein zwar sehr schwacher, aber deutlich erkennbarer Carbylamingeruch erhalten. Die Menge organischer Base ist aber jedenfalls äusserst minimal; denn das aus dem Salze bereitete Platindoppelsalz hatte ganz das Aussehen des Platinsalmiaks und ergab bei der Analyse 43.93 pCt. Platin, während Platinsalmiak 44.22 pCt. und Allylaminplatinchlorid 37.6 pCt. Platin verlangen. Hiernach war es ein mit unbestimmbaren Spuren organischer Beimengungen verunreinigter Platinsalmiak. Im Ganzen wurde kaum $\frac{1}{3}$ Grm. Platindoppelsalz erhalten.

Nach meinen Versuchen besteht also das Produkt der Einwirkung von Bromallyl auf Silbernitrit in gasförmigen Produkten, Wasser und einem Oel, welches noch sehr reich an Bromallyl ist, daneben aber andere Stickstoff enthaltende Produkte enthält, die nach den damit vorgenommenen Versuchen jedenfalls nur sehr wenig des von Brackebusch beschriebenen Körpers enthalten können. Dass dieselben Nitroverbindungen überhaupt enthalten, ist nach den angeführten Versuchen wahrscheinlich, ohne dass es mir jedoch möglich war, eine solche zu isoliren; diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, dass einmal bei der Rectification des höchst siedenden Antheils, nachdem das Produkt gänzlich überdestillirt war und die Dämpfe im Kolben überhitzt wurden, der Kolben unter Detonation zertrümmert wurde. Jedenfalls aber ist die Menge und die Natur der entstehenden Nitrokörper eine solche, dass es bei Anwendung von 377 Grm. Bromallyl unmöglich ist, solche zu isoliren.

Ich veröffentliche diese rein negativen Resultate, um auf die Schwierigkeiten hinzuweisen, die sich bei der Ausführung der von Brackebusch beschriebenen Versuche zeigen und die man bei der Lectüre seiner Arbeit gewiss nicht im Entferntesten vermuthet. Ich kann durch meine Versuche seine Angaben nicht als widerlegt be-

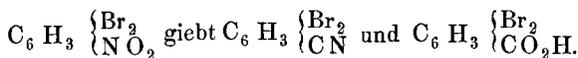
trachten, da positive Resultate mehr als negative beweisen; doch gebe ich mich der Hoffnung hin, dass meine Publication Hrn. Brackebusch veranlassen werde, die Bedingungen näher mitzuthellen, unter denen man arbeiten muss, um die von ihm erzielten Resultate bestätigen zu können.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, Juli 1874.

332. V. v. Richter: Zur Synthese der aromatischen Säuren.

(Vorgetragen in der Sitzung am 27. Juli.)

Vor etwa 3 Jahren gab ich ein neues Verfahren an, zur Synthese der benzol-derivirten Säuren, bestehend in der Einwirkung von Cyankalium auf halogen-substituirte Nitrokörper. Obgleich die angegebene Reaction ziemlich bemerkenswerth ist und eine directe Ersetzung der Gruppe Nitro durch die Gruppen CN und CO₂H gestattet, so ist dieselbe doch seitdem fast von Niemand wiederholt worden; nur in einer italienischen Correspondenz findet sich eine kurze Notiz, dass Paterno nach meinem Verfahren aus der Nitrobenzoesäure eine Dicarbonsäure erhalten¹⁾ habe. Die Resultate, die ich damals gewonnen, sind seitdem theilweise, auf anderem Wege, bestätigt worden; so wird jetzt allgemein angenommen, dass die Reihe des Dinitrobenzols, wie ich es zuerst nachgewiesen, nicht zur Parareihe gehöre. Die Uebereinstimmung meiner Resultate untereinander entfernte für mich jeden Zweifel in den normalen Lauf der Reaction. Da aber in letzter Zeit mehrfach Uebergänge erhalten wurden, die meinen Uebergängen nicht entsprachen, so hielt ich es für angezeigt, durch neue Versuche in derselben Richtung den Mechanismus und Verlauf der erwähnten Reaction sicherer festzustellen. Ich wählte dazu vorerst das Nitrodibrombenzol, aus welchem die Bildung von Dibrombenzoesäure zu erwarten war:



Es ist vielfach festgestellt worden, dass die Reactionsfähigkeit einer im Benzolkern fest gebundenen Gruppe durch den Eintritt anderer negativer Gruppen bedingt wird. So kann z. B. im Brombenzol das Brom durch die Gruppen OH und NH₂ ersetzt werden, nach Eintritt einer oder mehrerer Nitrogruppen in dasselbe. Ferner findet die Ersetzung um so leichter statt, je grösser die Zahl der eingetretenen Gruppen: — das Dinitro- und Trinitrobenzol reagiren leichter als das Mononitrobenzol. Aehnlich wird bei meiner Reaction

¹⁾ Diese Berichte VI, 1203.