

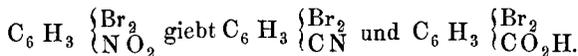
trachten, da positive Resultate mehr als negative beweisen; doch gebe ich mich der Hoffnung hin, dass meine Publication Hrn. Brackebusch veranlassen werde, die Bedingungen näher mitzuthellen, unter denen man arbeiten muss, um die von ihm erzielten Resultate bestätigen zu können.

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 CO<sub>2</sub>H 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 erhalten<sup>1)</sup> 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:

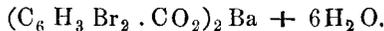


Es ist vielfach festgestellt worden, dass die Reactionsfähigkeit einer im Benzolkern fest gebundenen Gruppe durch den Eintritt anderer negativer Gruppen bedingt wird. So kann z. B. im Brombenzol das Brom durch die Gruppen OH und NH<sub>2</sub> ersetzt werden, nach Eintritt einer oder mehrerer Nitrogruppen 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

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1203.

die Ersetzung der Nitrogruppe durch Cyan durch den Eintritt von Halogenen bedingt. Meine früheren Versuche in dieser Richtung betrafen Nitroderivate des Benzols und Toluols mit nur einem Halogenatome; bei den Nitroderivaten mit mehreren Halogenatomen konnte man erwarten, dass die Reaction mit Cyankalium bei niedrigeren Temperaturen stattfinden werde, und dass daher sicherere Schlüsse über den Gang und die Richtung der Reaction möglich wären. Es hat sich denn dies auch an den Versuchen mit dem Nitrodibrombenzol bestätigt.

Das Nitrodibrombenzol wurde aus bei  $89^{\circ}$  schmelzendem Dibrombenzol dargestellt; aus Alkohol krystallisirt schmolz es bei  $84^{\circ}$ . Je 2 — 3 Grm. desselben wurden mit der halben Menge reinem Cyankalium und starkem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis  $140^{\circ}$  erhitzt. Das Stattfinden der Reaction äussert sich, wie in früheren Fällen, in der Bildung von kohlenurem Ammoniak, welches sich beim Erkalten der Röhren in deren vorderen Theile absetzt; im Inhalt liess sich deutlich salpetrigsaures Kali nachweisen. Die erhaltene dunkelbraune Masse wurde alsdann, zur Ueberführung des Nitrils in die Säure, mit alkoholischer Kalilösung gekocht, wobei reichliche Ammoniakentwicklung stattfand. Die dunkle Lösung wurde filtrirt, mit Salzsäure gefällt und die gefällte Säure in kohlenurem Ammoniak gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Die so erhaltene farblose Säure wurde in das Bariumsalz übergeführt. Letzteres ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus einer concentrirten Lösung in kleinen Würzchen, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen. An der Luft getrocknet hat das Bariumsalz die Formel



0.2298 Gr. des lufttrocknen Salzes verloren bei  $130^{\circ}$  0.0318 Gr. Wasser und gaben 0.0556  $\text{BaCO}_3$ :

	Berechnet.		Gefunden.
$(\text{C}_7 \text{H}_3 \text{Br}_2 \text{O}_2)_2$	588	69.5	—
Ba	137	17.05	16.9
6 $\text{H}_2 \text{O}$	108	13.45	13.8
	<hr/> 803	<hr/> 100.	

Das Calciumsalz der Säure ist ebenfalls sehr leicht löslich und krystallisirt nur undeutlich. Ueber Schwefelsäure getrocknet hat es die Formel  $(\text{C}_7 \text{H}_3 \text{Br}_2 \text{O}_2)_2 \text{Ca} + 3 \text{H}_2 \text{O}$ .

0.3170 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei  $130^{\circ}$  0.0270 Gr. Wasser und gaben 0.0518 Gr.  $\text{CaCO}_3$ .

	Berechnet.		Gefunden.
$(\text{C}_7 \text{H}_3 \text{Br}_2 \text{O}_2)_2$	588	85.6	—
Ca	40	6.1	6.4
3 $\text{H}_2 \text{O}$	54	8.3	8.5
	<hr/> 652	<hr/> 100.	

Die aus den Salzen ausgeschiedene freie Säure krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden, flachen Nadeln, die bei 151° schmelzen; sublimirt schmolz die Säure bei 151—152°. Ihre Formel ist  $C_7 H_4 Br_2 O_2$ .

0.0786 Gr. der Säure gaben mit Ca O geglüht 0.1042 Gr. Ag Br  
= 0.0443 Gr. Brom.

	Berechnet.	Gefunden.
$C_7 H_4 Br_2 O_2$	56.9 pCt. Br.	56.5 pCt. Brom.

Demnach entsteht durch Einwirkung von Cyankalium auf Nitrodibrombenzol eine Dibrombenzoësäure. Dieselbe scheint noch nicht erhalten worden zu sein: die durch Bromirung von Benzoësäure entstehende Dibromsäure schmilzt bei 223—227°, während die sogenannte Dibromdracylsäure von Beilstein und Geitner, deren Schmelzpunkt nicht angegeben, ein schwer lösliches Kalisalz bildet.

Die Einwirkung von Cyankalium auf Nitrodibrombenzol in alkoholischer Lösung geschieht schon bei 120°; die Ausbeute an Säure betrug 20 pCt., dürfte aber bei grösserer Vorsicht leicht erhöht werden. Demnach lässt sich die Bildung von Dibrombenzoësäure kaum anders erklären als durch eine directe Ersetzung der Nitrogruppe durch Cyan, welches alsdann in Carboxyl verwandelt wird. Bei den Nitroprodukten mit einem Halogenatom findet die Reaction, wie früher angegeben, erst bei 180—260° statt. Man kann daher erwarten, dass das Tribrom- und Tetrabromnitrobenzol schon unter 100° reagiren werde; alsdann dürfte kaum ein Einwand möglich sein, dass die Reaction anders verlaufe, als in der von mir angegebenen Richtung. Ob bei dieser Reaction in den gegebenen Fällen eine Umlagerung stattfindet, muss durch weitere Untersuchungen festgestellt werden. Bei der Uebereinstimmung aber der von mir erhaltenen 6 Uebergänge in den drei isomeren Reihen, scheinen mir derartige systematische Umlagerungen vorläufig nicht erklärlich.

### 333. F. Wreden und A. Fuchs: Analysen von Mineralwassern und Salz aus Ciechocinek (Polen, Gouv. Warschau).

(Eingegangen am 6. August.)

Ciechocinek ist ein stark frequentirter Badeort Polens, sechs Stunden Fahrt per Eisenbahn von Warschau an der Weichsel gelegen. Das Wasser der Quellen von Ciechocinek gehört, soweit untersucht, zu den kohlen säurearmen, salinischen, brom- und jodhaltigen Wassern.

I. Wasser der sogenannten „fünfprocentigen Soljanka.“ Das an der Quelle vollkommen klare Wasser setzt mit der Zeit an der Luft einen geringen braungelben Niederschlag ab, welcher Thonerde, organische Substanzen, kohlen saure Salze, sowie Spuren von