

#### 449. C. Wurster und E. Nölting: Zur Constitution einiger substituierter Benzole.

(Eingegangen am 6. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Von theoretischen Gesichtspunkten ausgehend, hatten wir im Laufe des letzten Semesters eine Anzahl Versuche über Brom- und Nitroanilin und Phenolderivate angestellt, die zum Theil schon beendet waren, zum Theil im Winter fortgeführt werden sollten. Vor einigen Tagen fanden wir jedoch im Octoberheft der *Gazzetta Chimica* eine Abhandlung Körner's, die den gleichen Gegenstand mit grosser Ausführlichkeit behandelt. Wir werden natürlich von der weiteren Verfolgung unserer Untersuchung abstehen und veröffentlichen hiermit in aller Kürze die von uns bis jetzt erhaltenen Resultate, die, in so weit sie mit den Versuchen von Körner zusammenfallen, dieselben, kleine Abweichungen ausgenommen, bestätigen und theilweise denselben als Ergänzung dienen.

Die Einwirkung von Brom auf Nitranilin haben auch wir untersucht. Aus dem 14 Nitranilin (aus Acetanilid) erhielten wir durch Bromwasser ein Dibromnitranilin  $C_6H_2Br_2NO_2NH_2$  vom Schmelzpunkt  $204^0$  (Körner  $202^0.5$ ), das in allen Eigenschaften mit Körner's Verbindung übereinstimmt. (Gefd. 54.13 Brom, berechnet 54.05). Das aus dem 13 Nitranilin (aus Binitrobenzol) entstehende Tribromnitranilin hatten wir noch nicht im Zustande vollständiger Reinheit.

Aus 13 Bromanilin (dem Binitrobenzol entsprechend) erhielten auch wir durch Bromwasser<sup>1)</sup> Tetrabromanilin, Schmelzp.  $116^0-117^0$  (Körner  $115^0.3$ ) (gefunden 78.10 pCt. Brom, berechnet 78.21) und aus demselben mit Salpetrigäther das Körner und A. Mayer'sche Tetrabrombenzol, Schmelzp.  $96^0$ , nach dem Sublimiren  $98^0$  (Körner  $97^0.2^2$ ), früher  $96^0$ , A. Mayer  $98^0$ ).

Endlich haben wir schon vor längerer Zeit das gewöhnliche Tribromanilin (aus Anilin und Bromwasser) in ein Tetrabrombenzol übergeführt, welches sich mit dem von A. Mayer und Körner aus Tribromphenol mittelst fünffach Bromphosphor erhaltenen als identisch erwies.

#### Tetrabrombenzol aus Tribromanilin.

Das rohe Tribromanilin wurde mit  $HNO_3$  übergossen und  $N_2O_3$  eingeleitet, bis sich Alles gelöst hatte; sodann wurde mit  $H_2SO_4$  versetzt und Bromwasser hinzugefügt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Das Perbromid  $C_6H_2Br_3N_2Br_3$  wurde auf diese Weise

<sup>1)</sup> A. Mayer, *Annalen Chem. und Pharm.* 137, pag. 227.

<sup>2)</sup> Körner, *ibid.*, pag. 218.

als schön gelber, krystallinischer Körper erhalten. Auch die salpetersaure und schwefelsaure Diazoverbindungen, von denen wir einen kleinen Theil isolirten, krystallisiren sehr schön, erstere in schwach gelben, letztere in weissen Nadeln. Das Nitrat und das Perbromid verpuffen beim Erhitzen, das Sulfat dagegen nicht. Das Perbromid wurde durch Kochen mit absolutem Alkohol zersetzt, das entstandene Tetrabrombenzol mit ein wenig Alkali, um Spuren von Phenol zu entfernen, sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet, aus einer Retorte der fractionirten Destillation unterworfen und in 4 Antheilen, 260°—280°, 280°—300°, 300°—320° und über 320°, aufgefangen. Die erste Fraction bestand fast nur aus Stüber'schen Tribrombenzol, das sich regenerirt hatte, die zweite enthielt ein schwer zu trennendes Gemenge, die dritte und vierte fast reines Tetrabrombenzol.

III schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 99<sup>o</sup>.5 (Mayer 98<sup>o</sup>) und ergab:

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> .	Gefunden.
Brom 81.22	81.16.

IV schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 98<sup>o</sup>.5 und ergab 81.74 pCt. Brom, enthält also wahrscheinlich eine Spur höher gebromten Benzols.

Die Identität mit dem A. Mayer'schen Tetrabrombenzol wurde durch Vergleichung der Eigenschaften, Schmelzpunkt (das andere schmilzt bei 137°—140°),<sup>1)</sup> Darstellung des Mono- und Dinitroproduktes, Eigenschaften und Schmelzpunkte derselben, festgestellt.

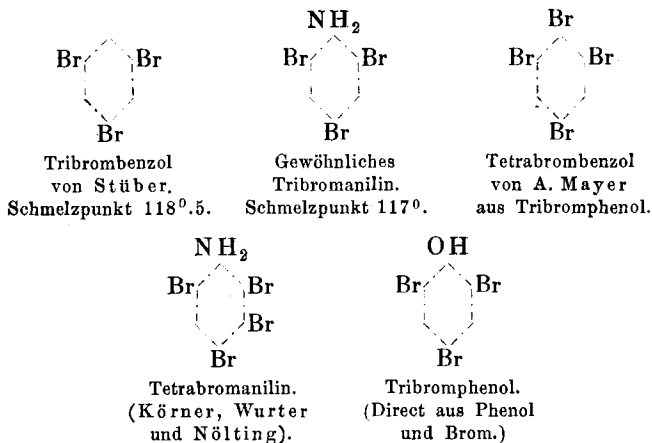
Tribromanilin und Tribromphenol sind folglich analog constituirt.

Constitution des Tetrabrombenzols. (Schmelzpunkt 98<sup>o</sup>.5.)

Zur Zeit, als wir diesen Versuch anstellten, konnten wir nichts Bestimmtes über die Constitution des Tetrabrombenzols angeben; demnach veröffentlichten wir Nichts und beschäftigten uns damit, die Constitution des Tribromanilins festzustellen. Dies ist nun jetzt in ausgezeichneter Weise von Körner gethan, sodass weitere Versuche unnöthig geworden sind.

Das Tribrombenzol von Mitscherlich ist sicher 1 2 4; Körner hat ein neues dargestellt, dem mit Sicherheit die 1 2 3 Stellung zukommt, das Stüber'sche (aus Tribromanilin durch Salpetrigäther entstehende) kann also nur 1 3 5 sein. Durch diesen Nachweis, im Zusammenhang mit unseren Arbeiten, ist nun auch die Stellung des Tetrabrombenzols und des Tetrabromanilins gesichert. Tribromanilin ist 1 2 4 6 (NH<sub>2</sub> in 1), Tetrabrombenzol 1 2 4 6 oder 1 2 3 5, Tetrabromanilin 1 2 3 4 6 (NH<sub>2</sub> in 1), wie folgende Formeln zeigen:

<sup>1)</sup> Kekulé, Annalen 137, p. 170.



Die Stellung des Tribromphenols ist dadurch auch festgestellt: es ist analog der Pikrinsäure constituirt, was durch seine Ueberführung in dieselbe beim Behandeln mit  $\text{HNO}_3$  schon wahrscheinlich gemacht, jedoch nicht nachgewiesen war.

Ueber einige nicht in Körner's Arbeit einschlagende Versuche mit 13 Bromanilin und 13 Bromphenol werden wir später berichten.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium, 31. October 1874.

#### 450. R. Godeffroy: Eine neue Eigenschaft des Glycerins.

(Eingegangen am 12. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Untersuchung eines chemisch reinen Glycerins aus der k. k. Apollokerzen-Fabrik in Wien fand ich, dass dasselbe, auf 150<sup>o</sup> C. erhitzt, Feuer fing und mit ruhiger, blauer, nicht leuchtender Flamme verbrannte, ohne den geringsten Geruch zu verbreiten oder irgend einen Rückstand zu hinterlassen. Das Glycerin hatte ein specifisches Gewicht von 1.2609.

Diese mir neu erscheinende Eigenschaft des Glycerins gestattet es auch, Glycerin mit geringerem specifischem Gewichte mit Docht zu entzünden. Bringt man nämlich in eine offene Porcellanschaale ein nicht zu verdünntes Glycerin und etwas Docht oder Baumwolle, so lässt sich letztere entzünden und brennt mit blauer Flamme ruhig fort, auf Kosten des Glycerins, ohne den geringsten Geruch zu verbreiten, selbst auch nicht nach dem Auslöschen.

Laboratorium des allg. öst. Apoth.-Vereins in Wien.