

Alfred H. Mason, Präsident der Liverpool Chemical Association, 311. Parliament Street, Liverpool,
 Dr. Hugo Glassner, Badische Anilin- und Soda-Fabrik,
 Ludwigshafen a./Rh.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

- Ferd. Fischer: Stöchiometrie. Hannover 1875. (Vom Verf.)
 E. v. Gerichten: Theorie der Säuren- und Salzbildung und die elektrochemische Theorie. Erlangen 1875. (Vom Verf.)
 Isidor Walz: *Contributions to the theory of solubility*. Philadelphia 1875. (Vom Verf.)
 P. Groth: Ueber das Studium der Mineralogie auf den deutschen Hochschulen. Strassburg 1875. (Vom Verf.)
 Grete: Ueber Metabromtoluol. Celle 1875. (Vom Verf.)
 Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

- Chemisches Centralblatt. No. 15, 16.
 Deutsche Industriezeitung. No. 16, 17.
 Monatsberichte der Kgl. Preuss. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. Januar 1875.
 Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien. October.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 12, 13.
Revue scientifique. No. 42, 43.
Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 8.
Gazzetta chimica italiana. *Indice di vol. IV*.
 Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. Bd. VII, No. 1—3.
Maandblad voor Natuurwetenschappen. No. 6.

Durch Kauf:

- Polytechnisches Journal von Dingler. Heft 6.
Comptes rendus. No. 14, 15.

Mittheilungen.

154. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen am 20. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

1) Ueber Bibrombenzoësäuren von A. Burghard.

Bibrombenzoësäuren wurden auf verschiedenen Wegen dargestellt und sehr genau untersucht und verglichen, da diese Säuren zur Bestimmung der Natur der sogenannten Parabenzolverbindungen benutzt werden sollen.

1ster Weg. Parabrombenzoësäure $C_6H_4Br^pCO_2H$ (Schmelzp. 251°) wurde in die Parabrommetanitrobenzoësäure $C_6H_3Br^pNO_2^mCO_2H$ (Schmelzp. 199°) übergeführt und diese in die

Parabrommetaamidobenzoësäure $C_6H_3Br^pNH_2^mCO_2H$ mit Zinn und Salzsäure umgewandelt. Die so dargestellte Amido-

säure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen und hellgelben Nadeln, die bei 220 bis 221° schmelzen. Aus dieser Säure konnte mit Brom in verschiedenen Lösungsmitteln keine Bibrommetaamidobenzoësäure erhalten werden. Die Parabrommetaamidobenzoësäure giebt folgende Verbindungen.

1. $C_6H_3 \cdot Br^p NH_2^m CO_2 H \cdot HCl$ lange, farblose Nadeln, die sich am Licht braun färben.

2. $C_6H_3 Br^p NH_2^m CO_2 H \cdot H \cdot SO_4 H$ kleine, durch Wasser zersetzliche Nadeln.

3. $C_6H_3 Br^p NH_2^m CO_2 H \cdot H \cdot NO_3$ hellbraune, flache Prismen, die sich mit Wasser ebenfalls zersetzen.

I. $(C_6H_3 Br^p NH_2^m CO_2)_2 Cu$ bildet einen lebhaft grünen Niederschlag, der in Wasser kaum löslich ist.

II. $(C_6H_3 Br^p NH_2^m CO_2)_2 Pb$ ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Parabrommetabrombenzoësäure $C_6H_3 Br_2^{pm} \cdot CO_2 H$.

Zur Darstellung dieser Bibrombenzoësäure wurde die Parabrommetaamidobenzoësäure in Eisessig gelöst, überschüssige Bromwasserstoffsäure zugesetzt und salpetrige Säure eingeleitet. Die entstandene Bibrombenzoësäure krystallisirt nach einiger Zeit aus der Lauge aus. Sie wurde zur Reindarstellung in das Bariumsalz übergeführt. Die reine Säure ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, sie krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 229—230° schmelzen.

Diese Säure muss, wie aus den Versuchen von Hübner und Biedermann (Ann. Chem. 147, S. 257) über Parachloramidobenzoësäure hervorgeht, wenn man das Verhältniss der beiden Bromatome zur Carboxylgruppe betrachtet, die Parabrommetabrombenzoësäure sein, da sich Chlor und Brom unter diesen Verhältnissen sicher vollständig gleichartig verhalten.

1. $(C_6H_3 Br_2^{pm} CO_2)_2 Ba \cdot 4\frac{1}{2} H_2 O$, dies aus dem Ammonsalz durch Chlorbarium gefällte Salz ist in reinem Wasser nicht leicht löslich und krystallisirt daraus in langen, farblosen Nadeln.

2. $C_6H_3 Br_2^{pm} CO_2 Cu \cdot OH$ bildet einen hellblauen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, den man durch Ausfällen des Bariumsalzes mit essigsaurem Kupfer erhält.

3. $(C_6H_3 Br_2^{pm} CO_2)_2 Ag$ aus dem Ammonsalz mit salpetersaurem Silber gefällt, bildet es eine farblose Gallerte, die nach und nach dicht und weiss wird. Das Salz ist in heissem Wasser löslich und scheidet sich aus dieser Lösung in dichten, weissen Massen ab.

Ein Bleisalz bildet einen weissen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag, der wie das Silbersalz gebildet werden kann. Auch das Zinksalz bildet einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Das zerfliessliche Calciumsalz scheint kleine Nadeln zu bilden.

4. $C_6H_3 Br_2^{pm} CO_2 \cdot C_2 H_5$, aus dem Silbersalz mit Jodäthyl

gebildet, krystallisirt der Aether aus Alkohol in langen, farblosen, bei 38—38.5° schmelzenden Nadeln.

5. $C_6H_3Br_2^{pm}CO_2 \cdot NH_2$. Zur Bildung dieses Amids wird die gut getrocknete Säure mit der nöthigen Menge Phosphorchlorid erhitzt und das so gebildete, krystallinisch erstarrende Chlorid mit gesättigter Ammonlösung erwärmt. Aus Wasser krystallisirt das Amid in farblosen Nadeln, die bei 151—152° schmelzen.

Die schon bekannten Bibrombenzoëssäuren sind nicht genau genug untersucht, um sie mit der hier beschriebenen Säure vergleichen zu können.

2ter Weg. Bibromtoluol $C_6H_3Br_2^{pm} \cdot CH_3$ (Siedep. 240°), nach dem Verfahren von Jannasch aus Brom, Toluol und Jod im Sonnenlicht dargestellt, gab in Eisessig gelöst, mit Chromsäure versetzt, ebenfalls

Parabrommetabrombenzoëssäure $C_6H_3Br_2^{pm}COOH$ in farblosen Nadeln, die bei 229—230° schmolzen.

1. $(C_6H_3Br_2^{pm}CO_2)_2Ba \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ bildet farblose Nadeln.

Die gleichen Schmelzpunkte, die gleiche Zusammensetzung der Barimsalze und die gleiche Krystallform der Säuren und ihrer Bariumsalze liefern wohl den Beweis, dass die 1. und 2. hier beschriebene Bibrombenzoëssäure gleich sind. Damit ist zugleich die Formel des von Jannasch dargestellten Bibromtoluols gegeben. Dasselbe ist oder enthält, wenn es ein Gemisch sein sollte, Parabrommetabromtoluol.

Orthobrombenzoëssäure $C_6H_4BrCO_2H$ (Schmelzp. 146°), nach dem Verfahren von Lincke (Diese Berichte VII, S. 1502) aus flüssigem Bromtoluol dargestellt, giebt beim Lösen in kalter, rauchender Salpetersäure

Orthobromnitrobenzoëssäure $C_6H_3Br^oNO_2 \cdot CO_2H$. Diese Säure krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, die bei 177—178° schmelzen.

Orthobromamidobenzoëssäure $C_6H_3Br^oNH_2 \cdot CO_2H$ entsteht aus der Nitrosäure beim Erwärmen mit Zinn in Eisessig. Die Säure bildet breite Nadeln, die bei 175—177° schmelzen. Aus dieser Verbindung wurde, wie aus der Parabromamidobenzoëssäure eine Bibrombenzoëssäure hergestellt, die sich von der Parabrommetabrombenzoëssäure gänzlich verschieden verhielt.

2) Parajodsulfitoluole $C_6H_4J^pCH_3$ von H. Glassner.

Um die früheren Versuche über Parabrom- und Parachlorsulfitoluol zu vervollständigen und um den Unterschied zu prüfen, den das Jod gegen Chlor oder Brom unter gleichen Verhältnissen hervorrufen kann, wurden die folgenden Parajodtoluolabkömmlinge dargestellt.

Auch hier stellte sich eine grosse Gleichartigkeit in der Bildung

und Zusammensetzung der entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen heraus. Schwefelsäureanhydrid giebt mit Parajodtoluol zwei isomere Monosulfverbindungen; doch bedingt das Jod bereits in einigen Fällen bei gleichen Wärmegraden einen anderen Krystallwassergehalt.

Reines Paratoluidin wurde, in Eisessig gelöst, mit Jodwasserstofflösung versetzt und mit salpetriger Säure behandelt, um zunächst das Parajodtoluol zu erhalten.

1. β -Parajodsulfitoluol $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot J^p \cdot SO_2 OH$. Diese Verbindung wurde dargestellt, indem reines Parajodtoluol, in Chloroform gelöst, ganz allmählig mit einer Auflösung der berechneten Menge Schwefelsäureanhydrid in Chloroform versetzt wurde.

Die so gebildete, von Schwefelsäure befreite Sulfverbindung bildet eine zerfliessliche, farblose Krystallmasse, die an Natronlauge bei 200^0 noch kein Jod abgiebt.

1. $\beta(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot J^p \cdot SO_2 O)_2 Ba \cdot H_2 O$ krystallisirt in dünnen Krystallblättern; dies Salz ist das wenigst lösliche der untersuchten Salze dieser Reihe.

2. $\beta(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot J^p SO_2 O)_2 Ca \cdot 3 H_2 O$ bildet seideglänzende, sehr lösliche Nadeln.

3. $\beta(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot J^p \cdot SO_2 O Cu)_2 O \cdot 6 H_2 O$. Dies basische Salz bildet hellblaue, leicht lösliche Blättchen.

4. $\beta C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot J^p SO_2 OK \cdot H_2 O$ besteht aus glänzenden, farblosen, sehr leicht löslichen Blättchen.

5. $\beta C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot J^p SO_2 ONa \cdot \frac{1}{2} H_2 O$ scheidet sich in derben Haufwerken wetzsteinartiger, leicht löslicher Krystalle ab.

Ein basisches Bleisalz wurde in farblosen, kleinen, ziemlich leicht löslichen Blättchen erhalten.

6. $\beta C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot J^p \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Dies Amid bildet farblose Nadeln, die in heissem Wasser, leichter in Alkohol, löslich sind. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei $178 - 179^0$. Mit rauchender Salpetersäure konnte die Verbindung nicht nitrit werden, sondern ging bei dieser Behandlung in Parajodsulfitoluol über.

2. α -Parajodsulfitoluol $\alpha C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot J^p \cdot SO_2 OH$.

1. $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot J^p \cdot SO_2 O)_2 Ba \cdot 4 H_2 O$. Aus den letzten Mutterlaugen des β -Parajodsulfitoluolbariums krystallisirt nach sehr langem Verweilen der Lauge über Schwefelsäure dies Salz in langen, farblosen, sehr löslichen Nadeln aus, die ihren Krystallwassergehalt beim Umkrystallisiren nicht ändern.

Nitrirung des Parajodtoluols. Wird Parajodtoluol nitrit, so entsteht ein Gemisch von Nitroverbindungen, aus welchem nur ein Parajoddinitrotoluol $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot J^p \cdot (NO_2)_2$ in farblosen, bei 137 bis 138^0 schmelzenden Krystallen rein abgeschieden werden konnte.

Nach Entfernung der Dinitroverbindung kann aus dem Gemisch

ein Parajodtoluidin $C_6 H_3 \cdot CH_3 \cdot J^p \cdot NH_2$ in farblosen, bei 188 bis 189^o schmelzenden Nadeln oder Blättchen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist sind, erhalten werden.

1. $C_6 H_3 \cdot CH_3 \cdot J^p NH_2 \cdot H_2 SO_4$ bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

2. $C_6 H_3 \cdot CH_3 \cdot J^p NH_2 \cdot HCl$ krystallisirt in gut ausgebildeten, an beiden Enden zugespitzten Nadeln.

3. $C_6 H_3 \cdot CH_3 \cdot J^p NH_2 \cdot H \cdot NO_3$ bildet perlmutterglänzende, dünne, farblose oder schwach röthliche, gut krystallisirende Blätter.

3) Parajodbenzoësäure $C_6 H_4 J^p \cdot CO_2 H$ n. Abkömmlinge von H. Glassner.

Diese noch nicht untersuchte, von Körner (Zeitschrift f. Chemie 1868, S. 326) durch Oxydation des Parajodtoluols dargestellte Säure wurde auf demselben Wege bereitet und einer genauen Untersuchung unterzogen.

Die Säure bildet farblose, fast unlösliche Krystallblättchen, deren Schmelzpunkt bei 250—251^o liegt.

1. $C_6 H_4 J^p CO_2 Na \cdot \frac{1}{2} H_2 O$. Das Salz bildet farblose, leicht lösliche Nadeln.

2. $C_6 H_4 J^p CO_2 K$ scheidet sich in derben, langen, scheinbar rhombischen, sehr leicht löslichen Tafeln aus.

3. $(C_6 H_4 J^p \cdot CO_2)_2 Ca \cdot H_2 O$ entsteht aus dem Natriumsalz und Chlorcalcium und bildet nicht zu leicht lösliche, rhombische Tafeln.

4. $(C_6 H_4 J^p \cdot CO_2)_2 Sr \cdot H_2 O$ wird in perlmutterglänzenden, farblosen, leicht aus Wasser krystallisirenden Blättchen erhalten.

5. $(C_6 H_4 J^p CO_2)_2 Ba \cdot 1\frac{1}{2} H_2 O$ bildet lange, rhombische Tafeln.

6. $(C_6 H_4 J^p CO_2)_2 Zn \cdot 4 H_2 O$ scheidet sich in scheinbar rhombischen, nicht sehr leicht löslichen Würfeln ab.

Parajodmetanitrobenzoësäure $C_6 H_3 J^p NO_2^m \cdot CO_2 H$.

Diese neue Säure wird durch Erhitzen der Parajodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure erhalten. Sie ist in Wasser kaum, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 210^o.

1. $C_6 H_3 \cdot J^p \cdot NO_2^m \cdot CO_2 K \cdot H_2 O$ bildet sechsseitige, durch rechtwinklige Flächen abgeschnittene Säulen. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser.

2. $C_6 H_3 J^p NO_2^m \cdot CO_2 Na \cdot H_2 O$ erhält man in schwefelgelben, leicht löslichen Nadeln.

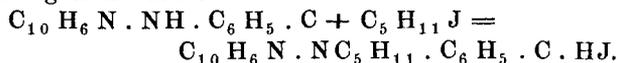
3. $(C_6 H_3 \cdot J^p \cdot NO_2^m \cdot CO_2)_2 Ca \cdot 1\frac{1}{2} H_2 O$ bildet gelbe, leicht aus Wasser krystallisirende Nadeln.

4) Ueber Mononitrobenzonaphtylamide, Dinitrobenzonaphtylamid und Abkömmlinge von P. Ebell.

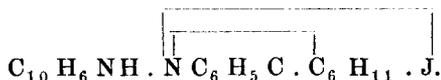
Es ist früher von mir gezeigt worden, dass beim Nitriren des Benzoylnaphtylamids zwei isomere Mononitrobenzonaphtylamide ent-

stehen, welche sich durch ihr Verhalten gegen Wasserstoff wesentlich von einander unterscheiden. Die schwerer lösliche, bei 224° C. schmelzende Verbindung giebt mit Wasserstoff ein Monoamidobenzonaphtylamid, während aus dem isomeren, bei 174—176° schmelzenden Körper das Anhydrobenzodiamidonaphtalin vom Schmelzpunkt 210° C. entsteht.

Um das Vorhandensein einer Imidgruppe (NH) in der letzten Verbindung nachzuweisen, wurde der Wasserstoff derselben in folgender Art zu vertreten gesucht. In einer böhmischen Röhre wurde ein Theil obiger Verbindung mit überschüssigem Amyljodid auf 160 bis 170° erhitzt in der Voraussetzung, dass eine Einwirkung nach folgender Gleichung stattfinden sollte:



Aus dem Jodamyl setzten sich beim Erkalten Krystalle ab, welche, in wenig Alkohl gelöst, in kleinen, gelblichen Nadelchen anschossen. Diese Verbindung ist zerfliesslich in Alkohol. Um sie ganz von dem anhängenden Amyljodid zu befreien, wurde sie mit kochendem Wasser behandelt. Sie löste sich in demselben auf und krystallisirte nunmehr in kleinen, farblosen Nadeln aus. In denselben konnte Jod mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Natronlauge wirkte zersetzend auf dieselben ein und schied eine käsige Masse ab, welche, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das schwefelsaure Salz der ursprünglichen Basis gab. Nach diesem, nur in kleinem Massstabe ausgeführten Versuch scheint sich das Jodamyl mit dem Anhydrobenzodiamidonaphtalin zu verbinden, ohne dass Amyl für Wasserstoff in die Imidgruppe eintritt. Die letztere Verbindung würde demnach etwa ein Anhydrobenzodiamidonaphtalin-Amyljodid sein von der Formel:



Durch Alkalilauge wird das Jodamyl von der Verbindung abgespalten.

Aus dem Paramononitrobenzonaphtylamid (Schmp. 224°) entsteht beim Kochen mit Kalilauge Nitronaphtol $\text{C}_{10} \text{H}_6 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH}$, vom Schmelzpunkt 164° C. in Uebereinstimmung mit den Angaben von Andreoni und Biedermann (Jahresbericht 1873, S. 342), welche diese Verbindung aus Mononitroacetnaphtylamin in gleicher Weise darstellten.

Nitronaphtolbarium $(\text{C}_{10} \text{H}_6 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{O})_2 \text{Ba} \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$ entsteht aus diesem Nitronaphtol durch Kochen mit kohlenurem Barium und Wasser. Es bildet kleine, schöne, rothe Prismen.

Dinitrobenzonaphtylamid $\text{C}_{10} \text{H}_5 (\text{NO}_2)_2 \text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 \text{CO}$. Diese Verbindung entsteht beim Nitriren des Benzonaphtylamids mit

starker Salpetersäure. Sie ist schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, gereinigt wird sie am besten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. Sie bildet kleine, bei 252° C. schmelzende Nadeln.

Dinitroacetonaphtylamid $C_{10}H_5(NO_2)_2NH \cdot C_2H_3CO$. Bei einem Versuch das Dinitrobenzonaphtylamid aus Eisessig zu krystallisiren, entstand diese Verbindung, sie bildet lange, gelbe Nadeln, die bei 251° C. schmelzen.

Dinitroamidonaphtalin $C_{10}H_5(NO_2)_2NH_2$ aus dem Dinitrobenzonaphtylamid mit alkoholischem Ammon bei 160° C. erhalten, bildet, aus Alkohol krystallisirt, gelbe, bei 233° schmelzende Nadeln.

Diamidobenzonaphtylamid $C_{10}H_5(NH_2)_2NH \cdot C_6H_5CO$. Das bei 252° schmelzende Dinitrobenzonaphtylamid, mit Zinn und Shlzsäure behandelt, gab ein Zinndoppelsalz, aus dem die Base als käsiger Niederschlag gewonnen wurde, beim Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether und Wasser zersetzt sie sich.

1. $C_{10}H_5(NH_2)_2NH \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot SO_4H_2$ bildet farblose Nadeln.

2. $C_{10}H_5(NH_2)_2NH \cdot C_6H_5CO \cdot ClH$ bildet fadenartige, grünliche Nadeln.

Dinitronaphtol $C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot OH$. Diese schon von Martius (Zeitschrift für Chemie 1868, S. 80) beschriebene Verbindung entsteht aus dem bei 252° C. schmelzenden Dinitrobenzonaphtylamid mit Kalilauge. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen die gelben Nadeln bei 138° C.

1. $C_{10}H_5(NO_2)_2ONa \cdot H_2O$ bildet kleine, gelbrothe Nadeln.

2. $(C_{10}H_5(NO_2)_2O)_2Ag$ bildet rothe, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Nitroamidonaphtol $C_{10}H_5 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot OH$.

Aus der Dinitroverbindung mit Schwefelammon dargestellt, bildet die Amidonitroverbindung kleine, gelbliche, im auffallenden Licht grüne, in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 130° C.

Nitrobenzamidonaphtol $C_{10}H_5 \cdot NO_2 \cdot NH \cdot COC_6H_5 \cdot OH$. Aus dem Nitroamidonaphtol erhalten, bildet es, aus Alkohol krystallisirt, kleine, rothe Nadeln.

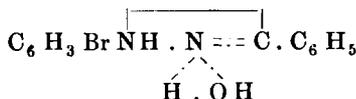
5) Ueber Benzanilid von Fr. Meinecke.

Ein Molekül Brom zu in Eisessig gelöstem Benzanilid gebracht, giebt farblose, dünne, grosse Tafeln von Monobrombenzanilid $C_6H_4BrNH \cdot COC_6H_5$, das bei 202° schmilzt. In sehr kleiner Menge schien neben dieser Verbindung eine isomere entstanden zu sein.

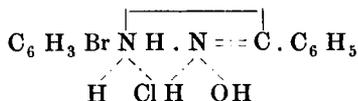
Das Monobrombenzanilid wurde mit rauchender Salpetersäure be-

handelt, dadurch entstand hauptsächlich das Monobrommononitrobenzanilid $C_6H_3Br \cdot NO_2 \cdot NHCO C_6H_5$ in kleinen, gelben Blättern, die bei $137-138^\circ$ schmolzen, neben dem in Chloroform weniger löslichen Bromdinitrobenzanilid $C_6H_2Br(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO C_6H_5$ (Schmelzp. $195-196^\circ$).

Wird die Mononitroverbindung mit Zinn und Salzsäure behandelt, so entstehen kleine, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 199° . Ihrer Formel nach könnten diese Nadeln benzoylirtes Diamidobrombenzol sein, da die Verbindung aber mit Benzoylchlorid hoch erhitzt keine Benzoylgruppe mehr aufnimmt, ferner mit Kalilauge gekocht oder mit starker Salzsäure im böhmischen Rohr sehr lange und hoch erhitzt keine Benzoylgruppe abgibt, so muss man der Base eine andere Formel geben. Es scheint etwa folgende Zusammensetzung der Natur der Verbindung zu entsprechen:

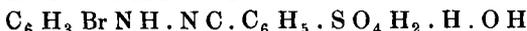


und ihr salzsaures Salz würde dann



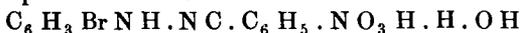
sein. Dies Salz bildet feine, farblose, in Wasser nicht sehr leicht lösliche Nadeln.

Das schwefelsaure Salz



bildet sehr kleine, in Wasser sehr schwer lösliche, farblose Nadeln.

Das salpetersaure Salz



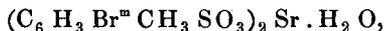
bildet weisse, in Wasser schwer lösliche Flocken.

6) Ueber Metabromtoluol von E. A. Grete.

Im Anschluss an die früheren Untersuchungen (Diese Berichte VI, S. 801; VII, S. 795), die bei der spätern Wiederholung in jeder Beziehung als richtig gefunden wurden, theile ich hier noch zur weitem Kenntniss des Metabromtoluols folgende Ergebnisse mit.

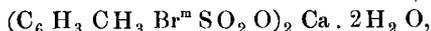
Zunächst lieferten verschiedene Salze der Metabromtoluolsulfisäure endgültig den Beweis, dass bei der Sulfurirung des Metabromtoluols nur ein Metabromsulfitoluol entsteht.

Metabromsulfitoluol-Strontium,



krystallisirt in farblosen, mit breiter Basis zu Warzen vereinigten, dreieckigen Krystallen. Das Salz ist hygroskopisch.

Metabromsulfitoluol-Calcium,



bildet klare, sechsseitige Säulen, oft zu Tafeln abgeplattet. Es ist wenig hygroskopisch.

Metabromsulfitoluol-Magnesium,



Schneeweisse, concentrisch-strahlige Nadeln, unter dem Mikroskope Reisern ähnlich. Sehr hygroskopisch.

Metabromsulfitoluol-Kupfer,



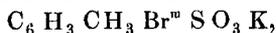
konnte nur durch genaues Ausfällen des Calciumsalzes mit Kupfersulfat in blauschwarzen, wellenförmig vereinigten Tafeln erhalten werden. Das entwässerte Salz war schwach grünlich.

Metabromsulfitoluol-Blei,



bildet rosettenartig gruppirte, scharf ausgebildete Tafeln.

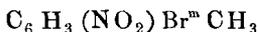
Metabromsulfitoluol-Kalium,



schied sich in länglichen, dünnen, klaren Tafeln ab, die mit KOH geschmolzen die violette Reaction der Salicylsäure gaben, was wegen der häufig bei Schmelzversuchen beobachteten Atomverschiebung noch kein ausreichender Beweis für die Stellung der Sulfitgruppe in obigen Salzen an der Orthostelle ist.

Ebenso können die in diesen Berichten VII, 796 gemachten Angaben über die Nitroderivate des Metabromtoluols durchaus bestätigt werden.

Das bei gelinder Einwirkung nicht zu starker, rauchender Salpetersäure entstehende Mononitrobromtoluol



ist in unreinem Zustande ein gelbliches Oel, aus dem der grösste Theil der Mononitroverbindung rein durch Kälte und Umkrystallisiren aus Alkohol, als gut ausgebildete, compacte Krystalle des rhombischen Systems abgeschieden wurden, bald grossplattig, bald säulenförmig. Sie hatten constant den Schmelzpunkt 54—55°. Sowohl die Krystallisation als auch die Auflösung der Krystalle in Alkohol ist von einem schwachen Knistern begleitet.

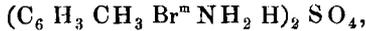
Dass das bei der Nitrirung entstehende Oel nur durch geringe Verunreinigung flüssig erhalten ist, und nicht, nach Wroblewsky's Behauptung zwei Isomere enthält, wird durch die vollständige Identität der beiden sowohl aus reinem Metabromnitrotoluol, Schmelzpt. 54—55°, als auch dem von diesen Krystallen befreiten, rückständigen Oele dargestellten Amidobasen und ihren Salzen, sowie auch durch die Gleichheit der Schmelzpunkte der Acetderivate jener bewiesen.

Monoamidometabromtoluol,



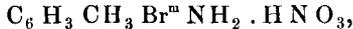
bildet vorzüglich ausgebildete, kompakte, klare Rhomboeder. In Alkohol leicht, in H_2O schwer löslich. Momentan bei $57\frac{1}{2}$ — 58° schmelzend.

Metabromamidotoluolsulfat,



krystallisirt aus Wasser in quadratischen Tafelchen.

Salpetersaures Metabromtoluidin,



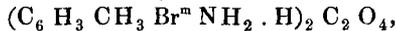
scheidet sich in sechsseitigen, pyramidal zugespitzten, häufig abgeplatteten Nadeln aus.

Salzsaures Metabromtoluidin,



bildet lange, dünne, fiedertheilige, oft abgeplattete, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

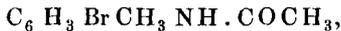
Oxalsaures Metabromtoluidin,



krystallisirt in langen, büschelförmig vereinigten Nadeln.

Ebenso bewiesen die sowohl aus dem festen Mononitrobromtoluol vom Schmelzp. 54 — 55° als aus dem flüssigen dargestellten Metabromacetolluidine durch vollkommen gleiche Krystallform und gleichen Schmelzpunkt, dass bei der Nitrirung des Metabromtoluols nur ein Nitroprodukt entsteht.

Metabromacetolluidin,



krystallisirt aus Wasser in schneeweissen, haarfeinen, korallenähnlichen Gebilden, die unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinen. Schmelzp. 156° , wodurch es sich zugleich nach Ann. d. Ch. u. Ph. 168, 161 als Orthotoluidinverbindung charakterisirt.

Hierfür jedoch einen direkten Beweis durch Entbromung zu geben, wobei sich das bei 107° schmelzende, bekannte Orthoacetolluidin hätte ergeben müssen, gelang wegen vollständiger Zersetzung bisher nicht.

Bei stärkerer Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Metabromtoluol tritt ein Dinitroprodukt

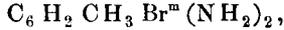
Dinitrometabromtoluol,



auf, das in blassgelblichen, oft etwas abgeplatteten, langen Säulen oder Nadeln krystallisirt und bei 103 — 104° schmilzt. Es zeigt beim Auflösen und bei der Krystallisation kein Knistern, wie die Mononitroverbindung.

Durch nascirenden Wasserstoff wurde hieraus ein

Diamidometabromtoluol



in glänzenden, rhombischen, oft flügelartig vereinigten Täfelchen erhalten vom constanten Schmelzpunkt 107°.

Das schwefelsaure Salz $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3\text{Br}(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ krystallisirt aus Wasser in schönen, kleinen, sechseitigen Säulen.

Das salzsaure Salz $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3\text{Br}(\text{NH}_2)_2(\text{HCl})_2$ bildet lange, vielfach verzweigte, oft spitze, farblose Nadeln.

Das salpetersaure Salz $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3\text{Br}(\text{NH}_2)_2(\text{HNO}_3)_2$ schießt in skelettartigen Gebilden an, deren sägeförmige Rippen mit grossem, scharf ausgebildeten, würfelförmigem Kopfe enden.

Das oxalsaure Salz $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3\text{Br}(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ erscheint unter dem Mikroskop als rosettenförmig vereinigte Nadeln.

7) Zur Abwehr von H. Hübner.

In neuerer Zeit werden die Chemiker, welche den neusten Ansichten huldigen, sehr häufig der Oberflächlichkeit angeklagt und doch scheint mir, werden die Untersuchungen derselben im Durchschnitt immer genauer und sorgfältiger, wie dies von jeder späteren Arbeit den früheren gegenüber selbstverständlich verlangt werden muss.

Auch über die Aufstellung sehr gewagter Formeln wird geklagt, während auch dieser grosse Fehler eher ab, als zu zunehmen scheint. Zudem wird jeder zugeben, der die Abhandlungen der Vertreter älterer Richtungen liest, dass er auf manche fragwürdige Formel gestossen ist. Ich glaube, es ist nicht gut, wenn solche Beschuldigungen, die das Kind mit dem Bade ausschütten, unwiderlegt, wiederholt von sehr bedeutenden Forschern ausgesprochen werden und erlaube mir daher die folgenden, mich betreffenden, thatsächlichen Berichtigungen hier aufzuführen.

Die Verurtheilung der neueren Ansichten und worauf ich hier hinweisen möchte, der Art der neueren Untersuchungen, ist besonders oft von Kolbe ausgegangen. Kolbe sagt in seinem Rückblick auf das Jahr 1874 (J. f. pr. Ch. 1874, 451): „Da die Jünger der Lagerungschemie, welche die Schmelzungen mit Kalihydrat als Mittel benutzen, um aus deren Ergebnissen Ortsbestimmungen für die Atome zu machen, es unterlassen oder nicht für nöthig erachtet haben, die Brauchbarkeit der Methode überhaupt zu prüfen, und die Grenze zu ermitteln, innerhalb welcher sie constante Resultate liefert, so hat unlängst mein Assistent Hr. Ost sich der Mühe unterzogen, diese Frage einer sorgfältigen experimentellen Prüfung zu unterziehen.“

Hierauf möchte ich das Nachfolgende bemerken. Schon im Juli 1869 schrieb ich (Zeitschr. f. Ch. N. F. V, 516)¹⁾: „Ich habe die

¹⁾ Vergl. auch Ann. Chem. 158, 23.

Umsetzung der Brom- und Chlorbenzoësäuren mit schmelzendem Kali nie für geeignet gehalten, um Isomerieverhältnisse der Säuren zu erforschen, da die Umsetzung bei zu hohen Wärmegraden (190 bis 280°) erst vor sich geht, daher viele Nebenzersetzungen und Umlagerungen eintreten können.“

Dann habe ich mit sehr grosser Sorgfalt nachgewiesen, dass die reine Metabrombenzoësäure (Schmpt. 155 — 156°) beim Schmelzen mit Kali die nicht zugehörige Orthooxybenzoësäure (Salicylsäure) liefert. Diese Versuche wurden, um jeden Irrthum zu vermeiden, wiederholt, da hier nur die mit vollständig reiner Metabrombenzoësäure ausgeführten Versuche (Ann. Chem. 162, 71) einen Werth haben können.

Damals stand ich mit meiner Ansicht ziemlich allein, jetzt habe ich viele Gesinnungsgenossen¹⁾, die nur mit grösster Vorsicht, erst nach Erforschung der möglicherweise auftretenden, nicht beabsichtigten Zersetzungen und deren Ausdehnung, die Kalischmelze als Grundlage für theoretische Betrachtungen benutzen.

Ich habe an dem angeführten Ort ausgesprochen, die Salicylsäure entstände aus der Metabrombenzoësäure dadurch, dass sich erst Brombenzol und Bikaliumcarbonat bilde und das Brombenzol dann mit Kali Phenol gebe, welches hierauf in der Art, wie dies die Versuche von v. Barth (Ann. Chem. 156, 93; 159, 235; 164, 144) und von mir (a. a. O.) lehren, in Salicylsäure und Oxybenzoësäure und wie ich damals schon vermuthete, in Paraoxybenzoësäure übergebe. Die Paraoxybenzoësäure kann aus dem Phenol mit Bikaliumcarbonat, oder wie in den Versuchen von Ost aus der erst gebildeten Salicylsäure entstanden sein, wenn nicht bei diesen Versuchen auch zunächst eine Phenolabspaltung eingetreten ist und dann bei einem bestimmten Wärmegrad Paraoxybenzoësäurebildung?

Jener Ansicht widersprach v. Barth, da er meinte, Brombenzol und Kaliumhydroxyd zerlegten sich nicht. Dieser Einwand erscheint mir noch immer nicht stichhaltig, da es sich wohl sicher nur um den Wärmegrad handelt (der durch die sg. Reactionswärme bei Einwirkung von Kali auf Brombenzoësäure in der unmittelbaren Nähe der Umsetzung sehr hoch sein kann), um das Kali auf Brombenzol wirksam zu machen; gleichzeitig muss natürlich eine Verflüchtigung des Brombenzols vermieden werden, was nicht leicht ausführbar ist. Ich will aber nicht behaupten, dass meine Ansicht nach den vorliegenden Versuchen wahrscheinlicher ist als die andere.

Der von Kolbe beobachtete Unterschied in der Wirkung des Metalls (Kalium oder Natrium) beim Schmelzen der Salicylsäure mit Alkali-

¹⁾ Nachdem ich diese Zeilen geschrieben hatte, erhielt ich erst das neuste Heft dieser Berichte, in dem Fittig und Meyer ihre schönen Versuche (S. 362) beschreiben, die meine Ansicht so ausgezeichnet unterstützen.

droxyd, scheint nur von der, durch die verschieden lebhafte Einwirkung der Metalle hervorgerufenen, grösseren oder geringeren Wärmeentwicklung herzurühren. Auch der Einfluss der Menge des Alkalis kann vielleicht darauf zurückgeführt werden, dass das Alkali als nicht guter Wärmeleiter wie eine abkühlende Verdünnung wirkt. — Ich will hier ferner einige Bemerkungen anknüpfen, die, wie sich zeigen wird, mit der hier bekämpften Verurtheilung der neuen Art der Beweisführung nichts zu thun haben.

In letzter Zeit sind von verschiedenen Seiten gegen den von Kekulé in weitsichtigster Weise begründeten Bau der neueren Ansichten Bedenken erregt worden, da man, diesen Ansichten zuwider, vier isomere bisubstituirte Benzole gefunden haben will.

Ich muss gestehen, dass die sorgfältigen und schwer zu wiederholenden Versuche von Hlasiwetz und Habermann (Ann. Chem. 175, 72) mich noch nicht vollständig von dem Vorhandensein der vier Bihydroxybenzole überzeugen, da die längst bekannten Bihydroxybenzole nicht genau genug untersucht sind, ihr Molekulargewicht ist nicht festgestellt, und kleine Verunreinigungen können Unterschiede in den Eigenschaften gleicher Verbindungen hier hervorbringen. Wie weit der Bau der neueren Ansichten durch die Entdeckung eines vierten Bihydroxybenzols abgeändert werden müsste, ist daher wohl noch nicht zu erörtern.

Ferner will Fittica (D. B. 1875, 252) für eine alte (Schmpt. 142⁰) zwei neue Nitrobenzoesäuren erhalten haben, da seine Behauptungen bisher nur auf Schmelzpunktsbestimmungen ungenügend gereinigter Säuren beruhen, so besitzen sie noch keine Beweiskraft, daher möchte ich hier auf die Bestimmungen hinweisen, die in der vorstehenden Abhandlung (über die Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren Säure, S. 466) aufgeführt sind und die, wie ich glaube, das Vorhandensein der bei 142⁰ schmelzenden Metanitrobenzoesäure ausser Zweifel setzen.

Meiner Ansicht nach spricht es für das Vorhandensein von nur drei isomeren bisubstituirten Benzolen, dass man, als man noch nicht befangen durch eine Theorie arbeitete, höchstens drei isomere derartige Benzolabkömmlinge auffand, darum eben Kekulé diese Beobachtung zum Aufbau seiner Ansichten benutzte. Gewiss ist es unbedingt nöthig, diese noch nicht endgültig abgeschlossene Frage nach allen Richtungen hin genau zu prüfen, nur darf man wohl eine grössere Schärfe in der Untersuchung beanspruchen, als auf die zuletzt angeführte Arbeit verwendet worden ist.

Endlich sehe ich mich genöthigt, folgende Bemerkung zu der Abhandlung von Limplicht und Pagel (d. B. 1874) zu machen. Die Verfasser sagen S. 1393: „Die von Hübner und Post untersuchte Orthobrommetasulfotoluensäure lieferte ein Chlorür und Amid, welche

nach der Beschreibung mit den von mir untersuchten übereinstimmen; aber der Krystallwassergehalt der meisten Salze wurde anders gefunden.“

Limpricht und Pagel finden für ihr Chlorid den Schmelzpunkt 53° , für ihr Amid den Schmelzpunkt $134\text{--}137^{\circ}$. Müller, Post und ich (Ann. Chem. 169, 34) fanden für das Chlorid den Schmelzpunkt bei $52\text{--}53^{\circ}$; für das Amid $133\text{--}134^{\circ}$. Die Uebereinstimmung ist hier gross genug, und eine Gleichheit der auf verschiedenen Weg erhaltenen Verbindungen zu vermuthen. Freilich könnten sich die hier in Frage kommenden isomeren Verbindungen möglicherweise nur wenig unterscheiden. Jedenfalls sind die Analysen und Wasserbestimmungen von uns meist wiederholt mit ungewöhnlicher Sorgfalt ausgeführt worden, wie doch wohl aus der Abhandlung hervorgeht, daher werden, wenn hier Gleichheit vorhanden ist, z. B. die „warzigen Krystalle“ $(\text{C}_7\text{H}_6\text{BrSO}_3)_2\text{Ba}\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ von Limpricht und Pagel, bei weiterer Reinigung sicher in die grossen, farblosen, rhomboïdalen Tafeln $(\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_3\cdot\text{Br}\cdot\text{SO}_2\text{O})_2\text{Ba}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ übergehen, die wir beschrieben haben.

S. 1894 sagen Limpricht und Pagel: „Aus der Orthobrom-metasulfotoluensäure von Hübner und Post erhielt Müller (Ann. Chem. 169, 47) die Metasulfotoluensäure, welche mit der hier beschriebenen Säure identisch erklärt werden müsste, wenn sich nicht eine Differenz im Schmelzpunkt des Amids fände, den Müller bei $90\text{--}91^{\circ}$ liegend fand.“

Limpricht und Pagel fanden den Schmelzpunkt des Amids bei 104° .

Wir haben die Schmelzpunktbestimmung für unser Amid jetzt wiederholt und haben den früher von uns gegebenen Schmelzpunkt (90°) vollständig bestätigt gefunden.

Auch hier dürfen die erheblichen Unterschiede im Krystallwassergehalt der Salze der von Limpricht und Pagel und der von uns untersuchten Säure, nicht auf Versuchsfehler in unserer Untersuchung, zurückgeführt werden.

Göttingen, den 8. April 1874.

155. E. Wroblevsky: Ueber die isomeren Bromnitrotoluole.

(Eingegangen am 22. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gemeinschaftlich mit A. Kurbatoff habe ich gezeigt, dass beim Nitriren von Parabromtoluol zugleich zwei isomere Bromnitrotoluole entstehen, von welchen das eine bei 43° schmilzt, das andere dagegen in der Kälte flüssig bleibt. Aus den Beobachtungen von Beilstein und Kuhlberg folgt, dass Para- und Orthonitrotoluol beide beim