

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 Orthobrommetasulfotoluensäure 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

Nitriren ein und dasselbe Dinitrotoluol mit der Constitution p—o liefern. Bei der Reduction dieses Dinitrotoluols in der Kälte mit H^2S wird nur die Para- NO^2 -Gruppe in NH^2 übergeführt.

Indem Heinemann diese NH^2 -Gruppe durch Br ersetzte, erhielt er ein Bromnitrotoluol, $C^7H^6Br_pNO_m^2$, welches den Schmelzpunkt 45^0 hatte.

Ich hielt das von mir und Kurbatoff erhaltene, bei 43^0 schmelzende Bromnitrotoluol für identisch mit der Heinemann'schen Verbindung, was auch durch die Untersuchung der Reductionsprodukte beider Verbindungen bestätigt wurde.

Bekanntlich hat nun Richter mittelst der von ihm entdeckten Cyankaliumreaction das feste Bromnitrotoluol in Isophtalsäure übergeführt, was der jetzt allgemein herrschenden Ansicht von der Zugehörigkeit der Salicylsäure zu der Phtalsäurereihe widerspricht.

Es ist aber bis jetzt Niemandem folgender, diesen Widerspruch erklärender Umstand aufgefallen. Beim Nitriren des Parabromtoluols können nur zwei Isomere, p—o und p—m entstehen. P—o ist die von Heinemann erhaltene Verbindung; p—m wurde zuerst von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ auf folgendem Wege erhalten. Beim Nitriren von Paratoluidin nimmt die NO^2 -Gruppe die Metastellung ein und es entsteht $C^7H^6.NH_p^2NO_m^2$; durch Ersetzen von NH^2 durch Br erhält man $C^7H^6Br_p.NO_m^2$. Dieser Körper ist fest und schmilzt bei 34^0 .

Richter wandte bei seiner Reaction ein bei 42^0 schmelzendes Bromnitrotoluol an und hatte hierbei offenbar ein Gemisch zweier, bei 45^0 und 34^0 schmelzender Isomere, welche in der Kälte zugleich aus dem rohen, nitrirten Parabromtoluol krystallisiren; die übrig bleibende Flüssigkeit erstarrt nicht wegen der beigemengten Verunreinigungen, wie es schon oft bei verschiedenen Nitroverbindungen beobachtet wurde. Dadurch erklärt sich, weshalb Richter Spuren von Isophtalsäure erhielt, ohne in seinem Ausgangsmateriale die Gegenwart des ihr zugehörigen Isomeren voraussehen zu können. Dieses wird auch durch den niedrigen Schmelzpunkt (42^0) des von ihm angewandten Bromnitrotoluols bestätigt.

Die oben angeführte Erklärung versuchte ich experimentell zu bestätigen. Umkrystallisirtes Parabromtoluol wurde nitriert, die in der Kälte ausgeschiedene Krystallmasse stark abgepresst, destillirt und in einem bedeutendem Volumen Alkohol gelöst. Beim ruhigen Stehen der Lösung schieden sich aus derselben nach einigen Tagen Krystalle aus, die bei 45^0 schmolzen. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge lieferte noch mehrere Krystallisationen, welche successive den

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 344. (Die Abhandlung enthält noch die frühere Nomenclatur.)

Schmelzpunkt 43° u. s. w. bis 39° hatten. Die letzten Mutterlaugen setzten eine Flüssigkeit ab, die nur im Schnee erstarrte und circa 10 pCt. der ganzen gelösten, festen Masse bildete. Offenbar hatten diejenigen Chemiker, welche mit festem Bromnitrotoluol arbeiteten, es immer mit Gemischen zweier Isomeren zu thun. Ich versuche gegenwärtig, die beiden Isomeren vermittelst ihrer Sulfoderivate von einander zu trennen, ohne jedoch bis jetzt das erwünschte Ziel erreicht zu haben.

156. E. Wroblevsky: Zur Constitution der Benzolderivate.

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

Meine Beobachtungen machen es mir jetzt möglich, experimentell zu beweisen, dass im Moleküle des Toluols sich zwei Wasserstoffatome befinden, die, einzeln durch Brom ersetzt, ein und dasselbe Bromtoluol liefern. Hiermit wird die Ansicht, dass die Anzahl der Biderivate des Benzols die Zahl drei nicht übersteigen kann, wesentlich bestätigt.

Bei der Einwirkung des Broms auf Acetparatoluid tritt ersteres in die Metastellung. Dieses wurde von mir bewiesen, indem ich das so erhaltene Bromtoluidin, nach Griess, in Bromtoluol überführte und aus letzterem, durch Behandlung mit $C^2 H^5 Br$ und Na, ein Aethyltoluol erhielt, welches bei der Oxydation Isophtalsäure lieferte.

Das Acetmetabromparatoluidin, durch Einleiten von mit Bromdampf gesättigter Luft in eine Lösung von Acetparatoluidin in Essigsäure erhalten, wurde nitriert. Die erhaltene Nitroverbindung hatte die Zusammensetzung $C^7 H^5 \cdot NO^2 \cdot Br_m (NH \cdot C^2 H^3 O)_p$. Sie krystallisirte aus Alkohol oder aus verdünnter Essigsäure in feinen, weissen Nadeln, die bei $210^{\circ}.5$ schmolzen.

Dieses Acetnitrobromtoluidin zersetzt sich allmähig beim Kochen mit einer genügenden Quantität von Natronlauge und es destillirt hierbei mit den Wasserdämpfen Nitrobromtoluidin, $C^7 H^5 NO^2 Br_m NH^2_p$, welches aus verdünnter Essigsäure in schönen, orangeröthen, bei $64^{\circ}.5$ schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Nitrobromtoluidin wurde, nach Griess, in Nitrobromtoluol übergeführt. Letzteres krystallisirte aus Alkohol in weissen, glänzenden Prismen, welche bei 86° schmolzen und bei $269-270^{\circ}$ siedeten. Bei der Reduction mit Sn und HCl lieferte es Bromtoluidin, $C^7 H^6 Br_m NH^2$, welches bei -20° flüssig blieb, bei $255-260^{\circ}$ siedete und bei 19° das spec. Gew. 1.442 hatte.

Das so dargestellte Bromtoluidin verbindet sich mit Säuren zu schön krystallisirenden Salzen.

Das salzsaure Salz, $C^7 H^6 Br NH^2 \cdot HCl$, krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen. Es sublimirt wie Salmiak und wird aus den Lösungen durch concentrirte Salzsäure gefällt.