

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 allmählig 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.

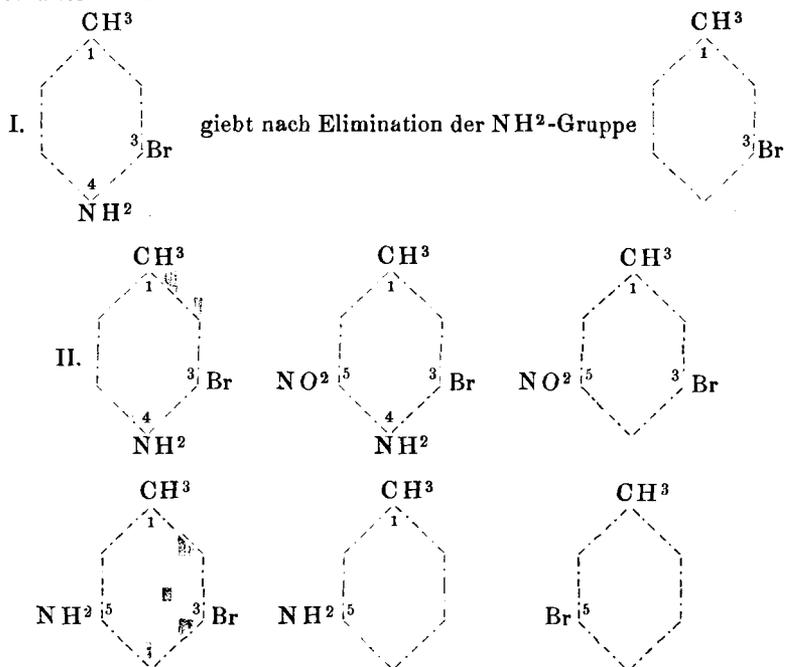
Das salzsaure Salz, $C^7 H^6 Br NH^2 \cdot HCl$, krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen. Es sublimirt wie Salmiak und wird aus den Lösungen durch concentrirte Salzsäure gefällt.

Das salpetersaure Salz, $C^7 H^6 Br NH^2 \cdot HNO^3$, krystallisirt in langen, rosafarbigen Nadeln. 1000 Th. Wasser bei 13^0 lösen 24.9 Th. des Salzes.

Das schwefelsaure Salz, $(C^7 H^6 Br NH^2)^2 H^2 SO^4$, krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Bei der Reduction des beschriebenen Bromtoluidins mit Natriumamalgam wurde, nach etwa zweiwöchentlichem Erwärmen auf dem Wasserbade, Metatoluidin erhalten. Dasselbe war flüssig, siedete bei 197^0 und gab ein bei $65^0.5$ schmelzendes Acettoluid. Nach der Griess'schen Reaction wurde es in Bromtoluol übergeführt, welches bei der Oxydation die bei 154^0 schmelzende Metabrombenzoesäure lieferte.

Drücken wir die beschriebenen Uebergänge schematisch aus, so erhalten wir:



Nach der oben angeführten Untersuchung sind die beiden Bromtoluole 1:3 und 1:5 in ihren Eigenschaften identisch, wodurch die Theorie von Kekulé vollkommen bestätigt wird.

Die gegenseitige Stellung von Br und CH^3 in den Bromtoluolen ist jetzt für vier mögliche Fälle untersucht; da bis jetzt ein Para-, ein Ortho- und zwei Metabromtoluole erhalten worden sind. Es bleibt nur noch die fünfte mögliche Stellung des Br einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Berücksichtigt man hierzu die Arbeit

von Ladenburg über die Constitution des Mesitylens, so wird wohl die Möglichkeit eines vierten Isomeren für Biderivate des Benzols sehr zweifelhaft erscheinen.

157. A. Stutzer: Untersuchungen über die Rohfaser der Gramineen.

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

Von verschiedenen Chemikern und Physiologen ist die Beobachtung gemacht, dass im thierischen Organismus der Pflanzenfresser nach Genuss bestimmter Vegetabilien eine vermehrte Hippursäurebildung stattfindet. Meissner¹⁾ und Shepard beobachteten nach Fütterung von Gräsern, besonders aber nach der aus Gramineen erhaltenen Rohfaser eine reichliche Hippursäurebildung. Die Ursache dieser Bildung ist bisher nicht aufgeklärt. Der Zweck meiner Untersuchungen über die Rohfaser der Gramineen war der, festzustellen, ob in der Rohfaser Benzolverbindungen präformirt enthalten sind, die zur Bildung von Hippursäure im thierischen Organismus direct Veranlassung geben. Der grösste Theil der Rohfaser besteht aus Cellulose. Dieselbe lässt sich durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht vollständig ausziehen, da ein Theil der Cellulose so sehr von den incrustirenden Stoffen (organische Verbindungen mit hohem Kohlenstoffgehalt, Kalk und Kieselsäure) imprägnirt ist, dass die Schwefelsäure nicht direct darauf einwirken kann. Isomere Cellulosen konnte ich nicht beobachten. Das von einigen Chemikern für eine isomere Cellulose gehaltene Lignin lässt sich leicht in einen Körper überführen, der alle Reactionen der gewöhnlichen Cellulose giebt und ist nach meiner Ansicht mit den vorhin erwähnten incrustirenden Stoffen bald mehr, bald weniger imprägnirte, gewöhnliche Cellulose.

Durch Oxydation der Rohfaser mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.33 erhielt ich Bernsteinsäure und Korksäure, daneben in grosser Menge die durch Oxydation der Cellulose entstehende Oxalsäure. Um auf Benzolverbindungen zu untersuchen wurde die Faser allmählig in ein Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 2 Vol. conc. Schwefelsäure eingetragen und zwar in solchem Verhältniss, dass Salpetersäure im Ueberschuss blieb, und das Gemisch nach vollendeter Einwirkung eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Nitrirung geschah in einem mit Rückflussrohr versehenen Kolben um die Entweichung flüchtiger Körper zu verhindern. Sämmtliche Faser wurde gelöst.

Waren irgend welche Verbindungen der Benzolgruppe zugegen, so mussten diese nicht nur durch die Einwirkung einer so concentrir-

¹⁾ Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus. Meissner und Shepard. Hannover 1866.