

leinbromids andere seien, wenn die Oxydation in der Kälte durch verdünnte Salpetersäure stattfindet. Hier treten eine flüssige und eine feste, krystallisirbare, bromhaltige Säure auf.

Die flüssige Säure ist in Wasser schwer löslich, dagegen leichter in Schwefelkohlenstoff. Sie kann aus ihrem eingedunsteten Natronsalze unverändert abgeschieden werden. Das Natronsalz selbst krystallisirt aus Alkohol als seidenglänzende, aus feinen Nadeln bestehende Masse, welche näherungsweise den Bromgehalt eines bibrompropionsauren Natrons besass.

Die feste Säure ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, leicht in Wasser und kann aus kochend bereiteten Chloroformlösungen beim Erkalten krystallisirt erhalten werden. Im Vacuum getrocknet, schmilzt sie bei $+98^{\circ}$ C. und besass den Bromgehalt einer „Bibrommilchsäure“.

Wir werden das Studium der Oxydationsprodukte des Acroleinbromids weiter verfolgen.

Brünn, den 9. August 1875.

328. Carl Wachendorff: Notiz über nitrirte Benzylchloride.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 12. August.)

Ueber nitrirte Benzylverbindungen liegen bis jetzt nur wenige Untersuchungen vor. Beilstein und Geitner¹⁾ haben über diesen Gegenstand die ersten Angaben veröffentlicht, späterhin auch Grimaux²⁾, der die Mittheilungen Beilsteins und Geitners über Nitrobenzylchlorid bestätigte und erweiterte. Eingehender haben Beilstein und Kuhlberg³⁾ in ihrer schönen Abhandlung „Ueber substituirte Alkohole und Aldehyde“ die Derivate nitrirter Benzyl- und Benzylalverbindungen beschrieben. Indess berühren alle diese Untersuchungen nur die Parareihe der betreffenden Verbindungen, während die isomeren Ortho- und Metaderivate, als deren Repräsentanten die entsprechenden Nitroalkohole und Nitrobittermandelöle gelten können, noch nicht dargestellt sind. Dass diese Körper, denen doch ein gewisses Interesse nicht abgesprochen werden kann, nicht bekannt sind, ist wohl nur darin begründet, dass bisher der geeignete Weg zu ihrer Darstellung nicht eingeschlagen worden ist. Einerseits konnte nämlich beim Nitriren des Benzylchlorids nur das Paranitrobenzylchlorid in grösserer Menge und Reinheit gewonnen werden,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 331.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 46.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 339.

andererseits hat man den umgekehrten Versuch, die Nitrotoluole zu chloriren, noch nicht gemacht, obwohl auf diesem Wege, wenn die Reaction im vorausgesetzten Sinne ausführbar war, die theoretisch möglichen drei Nitrobenzylchloride nach Belieben erhalten werden konnten.

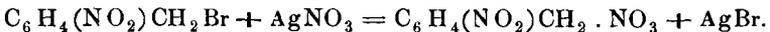
Ich versuchte zunächst Cl und Br auf Bromnitrotoluol einwirken zu lassen, weil diese Reaction, insofern sie zum Orthonitrobenzylchlorid führte, zunächst von Interesse war.

Während bei gewöhnlicher Temperatur Br und Cl auf Orthonitrotoluol überhaupt nicht einwirken und bei Siedetemperatur, wenn das Zuleitungsrohr in die Nitrotoluoldämpfe mündet, in Folge einer tiefer gehenden Reaction dickflüssige, nicht festwerdende Verbrennungsprodukte entstehen, wurde bei Temperaturen von 150—200° Cl und Br glatt aufgenommen. Das leicht flüssige Orthonitrotoluol verwandelte sich in ein schwerflüssiges, angenehm aromatisch riechendes, auf empfindliche Stellen der Haut brennend wirkendes, gelbes Oel, das nach längerem Stehen zu einem Haufwerk von feinen Nadeln erstarrte. Die Analyse gab genau stimmende Zahlen, und die Wechselersetzung mit essigsauerm Silber:

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{Cl} + \text{AgC}_2\text{O}_2\text{H}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3 + \text{AgCl}$$

lässt über die Natur der Krystallnadeln keinen Zweifel.

Orthonitrobenzylbromid ist dem Chlorid sehr ähnlich und kann auf dieselbe Weise dargestellt werden. Das Br scheint sehr lose gebunden zu sein. Eine alkoholische Lösung des Bromids mit AgNO_3 gekocht scheidet sofort AgBr aus, während in der Kälte die Zersetzung langsamer vor sich geht:



Das feste Nitrotoluol (Para) scheint derselben Reaction fähig zu sein und zu dem bekannten bei 71° schmelzenden Paranitrobenzylchlorid zu führen.

Ich beabsichtige die für die Bildung genannter Körper günstigsten Bedingungen genauer festzustellen und ihre Derivate, unter welche vor Allem die substituirte Benzylalkohole und Bittermandelöle zu rechnen sind, einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen.

Chemisches Univers.-Laboratorium zu Bonn, d. 10. August 1875.

329. C. Liebermann und O. Fischer: I. Ueber Chrysophansäure.

(Eingegangen am 14. August.)

In einer Abhandlung über Emodin¹⁾ hat der Eine von uns bereits darauf hingewiesen, dass die Chrysophansäure höchst wahrscheinlich

¹⁾ C. Liebermann, diese Berichte VIII, 970.