

limeter an vergrössert, die Luft sich erst weniger, dann stärker und endlich wieder weniger als das Boyle-Mariotte'sche Gesetz es erfordert, zusammendrückt; die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze wechseln also für Luft zweimal das Vorzeichen: in der Nähe des Atmosphärendruckes und das zweite Mal zwischen 30 und 100 Atmosphären.

Von allen untersuchten Gasen bleiben die Abweichungen nur für den Wasserstoff bei allen Drucken positiv.

Es muss noch bemerkt werden, dass eine etwa vorhandene Condensation der Gase an den Glaswänden, wie sie von mehreren Gelehrten zugelassen wird, jedenfalls negative Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze hervorbringen würde, das Vorhandensein positiver Abweichungen ist dabei weniger zweifelhaft, als eine negative Zusammendrückbarkeit.

Es lässt sich aus den Versuchen von Natterer und den theoretischen Betrachtungen ¹⁾ für starke Drucke einerseits, und aus unseren Versuchen für geringe Drucke andererseits schliessen, dass für das Volum, welches eine bestimmte Masse eines Gases einnehmen kann, so wohl ein Minimum, wie ein Maximum existirt. Folglich ist eine bestimmte Masse eines Gases, wenn sie durch einen starken Druck comprimirt, oder wenn sie in einem grossen Raume zerstreut ist, gewissermaassen einem starren oder flüssigen Körper analog: eine bedeutende Veränderung des Druckes ändert unter diesen Bedingungen nur unbedeutend ihr Volum.

St. Petersburg, im August 1876.

353. Carl Wachendorff: Ueber einige Halogenderivate der isomeren Nitrotoluole.

(Eingegangen am 18. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Anknüpfend an eine vorläufige Notiz über nitrirte Benzylchloride, welche ich der Gesellschaft vor einiger Zeit ²⁾ vorzulegen die Ehre hatte, theile ich heute in möglichst knapper Form die weiteren Resultate meiner Versuche mit.

Lässt man Chlor oder Brom auf die verschiedenen Nitrotoluole bei Temperaturen über 100⁰ resp. 150⁰ einwirken, so treten in den meisten Fällen, wofern eine Reaction überhaupt stattfindet, die Halogene in die Seitenkette des Nitrotoluols ein.

So erhielt ich aus Paranitrotoluol, das einige Stunden mit Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 125—130⁰ erhitzt worden war, Para-

¹⁾ Siehe „Ueber die Elasticität der Gase“ Bd. I, Cap. I und II und diese Berichte V, 332.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1101.

nitrobenzylbromid, eine bei 99—100° schmelzende Substanz, die aus heissem Alkohol in schön seidenglänzenden, verfilzten Nadeln krystallisirt. Sie ist leicht löslich in Eisessig, Aether und Alkohol, bei dessen langsamen Verdunsten sie sich in dünnen Tafeln ausscheidet. Auf der Haut erzeugt sie einen brennenden Schmerz und reizt in unerträglicher Weise die Augen und die Nasenschleimhäute. Mit Natrium- und Silbersalzen erfolgt namentlich in der Hitze sehr rasch Doppelzersetzung.

Durch Einwirkung einer grösseren Menge Brom konnte nach derselben Methode Paranitrobenzylbromid dargestellt werden. Dieses bildet nach mehrfachem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol feine, büschelförmig vereinigte Nadeln oder rectanguläre Blättchen, die bei 82—82,5° schmelzen. In Alkohol und Aether löst es sich leicht, in Wasser ist es unlöslich. Gegen Metallsalze und eine Reihe anderer Reagentien ist es sehr reactionsfähig.

Bei etwas höherer Temperatur, sonst aber unter denselben Reactionsbedingungen, scheint sich das unbeständigere Paranitrobenzotribromid zu bilden. Ich konnte mit einiger Sicherheit nur dessen Zersetzungsprodukte nachweisen: Parabrombenzoësäure, Nitrobrombenzoësäure und Paranitrobenzoësäure.

Gegen Chlor zeigt Paranitrotoluol bis zu einem gewissen Grade ein analoges Verhalten. Chlor verwandelt Paranitrotoluol, wenn es bei 185—190° im langsamen Strome zugeleitet wird, in Paranitrobenzylchlorid, welches Beilstein und Geitner¹⁾ und später Grimaux²⁾ schon durch Nitriren des Benzylchlorids dargestellt haben. Abgesehen von einer kleinen Differenz der Schmelzpunkte (73°; nach Grimaux 70°) stimmen die Eigenschaften des von mir dargestellten Paranitrobenzylchlorids mit den Angaben Grimaux's scharf überein. Ich möchte noch hervorheben, dass Paranitrobenzylchlorid schwieriger mit Silber- und Natriumsalzen doppelte Zersetzung eingeht als das vorher beschriebene Paranitrobenzylbromid.

Mehr als ein Atom Chlor scheint Paranitrotoluol in die Methylgruppe nicht aufnehmen zu können. Es gelang mir bisher nicht, trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen, Paranitrobenzylchlorid darzustellen.

Wenn an Stelle gasförmigen Chlors eine Substanz, die mit einiger Leichtigkeit Chlor abgibt, z. B. Antimonperchlorid mit Paranitrotoluol in Berührung kommt, so tritt nunmehr das Chlor nicht in die Seitenkette ein, sondern es entsteht Metachlorparanitrotoluol. Diese Substanz krystallisirt aus heissem Alkohol in fingerlangen, glänzenden Spieszen. Schmelzpunkt: 64—65°. Sie ist leicht löslich in

¹⁾ Ann. Ch. Ph. 139, 337.

²⁾ Ann. Ch. Ph. 145, 146.

Alkohol, Aether und Eisessig, schwer löslich in heissem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in zarten Nadelchen anschießt. Mit Wasserdämpfen ist sie ungemein flüchtig. Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali erhält man Chlorparanitrobenzoesäure, welche identisch ist mit Hübner's¹⁾ Nitrometachlorbenzoesäure.

In ganz analoger Weise erhielt ich aus Metanitrotoluol durch Einwirkung von Brom zunächst Metanitrobenzylbromid, einen bei 57—58° schmelzenden Körper, welcher aus heissem Alkohol in feinen Nadeln oder dünnen Blättchen krystallisirt; ich erhielt ferner durch Anwendung der doppelten Menge Brom Metanitrobenzylbromid in Form mikroskopischer Nadelchen, die bei 101—102° schmelzen. In ihren chemischen Eigenschaften und gesammten chemischen Verhalten unterscheiden beide Körper sich nicht wesentlich von den isomeren Bromderivaten der Parareihe.

Die Versuche, Metanitrobenzotribromid durch erneute Einwirkung von Brom auf Metanitrobenzylbromid darzustellen, waren bisher erfolglos.

Ebensowenig gelang es mir Metanitrotoluol in Metanitrobenzylchlorid umzuwandeln.

Von dem Para- und Metanitrotoluol ist durchaus verschieden in seinem Verhalten gegen Brom das Orthonitrotoluol. Die compacten, tafelförmigen Krystalle, welche man aus reinem Orthonitrotoluol erhält, wenn dieses mit einer grösseren oder geringeren Menge Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt wird, sind Bibromorthonitrotoluol. Mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt gehen diese Tafeln in weisse Nadelchen über, die bei 225—226° schmelzen, beim Erkalten strahlenförmig erstarren und bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung in glänzenden Nadeln sublimiren. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und wässrigen Alkalien, aus denen sie durch Säuren flockig ausgefällt werden.

Ich habe diese Versuche mit vollkommen reinem Orthonitrotoluol ausgeführt, was zur Zeit,²⁾ als ich über die Reactionsprodukte des Orthonitrotoluols vorläufig berichtete, nicht der Fall war. Jene Mittheilung mag daher an dieser Stelle ihre Berichtigung finden; die damals Orthonitrobenzylchlorid und Orthonitrobenzylbromid genannten Körper gehörten der Parareihe an.

Sobald es meine Zeit erlaubt, werde ich diese Reactionsversuche beim Orthonitrotoluol wieder aufnehmen. Es wäre von grossem theoretischen Interesse, die drei isomeren Nitrobenzylbromide und Nitrobenzylbromide bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften genau mit einander zu vergleichen.

Chemisches Univers.-Laboratorium zu Bonn, d. 17. August 1876.

¹⁾ Zeitschrift f. Chemie 1866, 614.

²⁾ Diese Berichte I. c.