

309. C. Loring Jackson u. Woodbury Lowery: Ueber Parabrombenzylverbindungen.

(Eingegangen am 23. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Wir haben schon früher¹⁾ die Darstellungsweise und die Eigenschaften des Parabrombenzylbromids beschrieben und haben nur hinzuzufügen, dass man diese Substanz auch aus Benzylbromid durch Behandlung mit Brom und etwas Jod in der Kälte bereiten kann, aber diese Methode steht weit hinter der aus Parabromtoluol zurück.

Parabrombenzylalkohol $C_6H_4BrCH_2OH$. Diese Substanz wurde am leichtesten dadurch dargestellt, dass man Parabrombenzylbromid einige Tage mit Wasser in einem Kolben mit Rückflusskühler kochte bis es die Augen nicht mehr angriff. Sie wurde auch auf die gewöhnliche Weise durch Erhitzen des Parabrombenzylacetats mit wässrigem Ammoniak auf 150° erhalten. Eine Verbrennung gab C 44.94 anstatt C 44.92, H 3.99 anstatt H 3.74 pCt. Sie bildet lange farblose, elastische, flache Nadeln mit einem schönen, perlenartigen Glanz und unangenehmem Geruch; sie greift die Augen nicht an, schmilzt bei 69° , lässt sich mit Wasserdampf, aber langsam, destilliren und ist sehr wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, und sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Parabrombenzylacetat wurde zur Analyse nicht rein genug erhalten. Als man zu der alkoholischen Lösung, die durch Kochen des Parabrombenzylbromids mit Natriumacetat und Alkohol bereitet worden war, Wasser schüttete, fiel ein mehr oder minder gefärbtes Oel, das die Augen gar nicht angriff. Dieses wurde getrocknet und rectificirt, bei der ersten Destillation ging der grösste Theil bei ungefähr 253° über, aber nochmals fractionirt siedete eine sehr bedeutende Portion bei niedrigerer Temperatur, und je öfter es destillirt wurde, desto minder constant wurde der Siedepunkt, bis nach mehreren Destillationen Krystalle im Destillat und Rückstand erschienen, während fast ein Viertel der ganzen Menge unter 100° , ein zweites Viertel unter 247° überging; auch griffen die sämmtlichen Fractionen die Augen heftig an, eine Eigenschaft, die das Acetat vor der Rectification nicht besass. Die Krystalle waren kleine, weisse Nadeln, die sich sehr leicht in Ammoniak auflösten und ein Silbersalz lieferte, das analysirt Ag 35.75 anstatt Ag 35.06 gab. Die nicht ganz reine Säure schmolz bei $240-250^\circ$ und muss daher Parabrombenzoesäure sein. Leider müssen wir das ausführliche Studium der anderen Produkte dieser interessanten Zersetzung bis zu einer späteren Mittheilung aufschieben. Das Acetat bildet vor der Destillation eine ölige Flüssigkeit, die, schwerer als Wasser, einen angenehmen Geruch besitzt, der

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 981.

dem des Essigäthers etwas ähnlich ist. Der Siedepunkt konnte wegen der oben erwähnten Zersetzung nicht genau bestimmt werden, liegt aber wahrscheinlich zwischen 250 und 260°.

Das Parabrombenzylecyanid $C_6H_4BrCH_2CN$ wurde durch Kochen des Parabrombenzylbromids mit einer alkoholischen Lösung des Kaliumcyanids erhalten. Die neue Verbindung, durch Wasser gefällt, bildete ein Oel, das nach einiger Zeit Krystalle absetzte, und später fast gänzlich erstarrte. Die Krystalle bildeten entweder abgestumpfte, mit leichter Spaltung versehene Quadratoctaeder, ganz ähnlich den Krystallen des Kaliumferrocyanids, oder Zwillingkrystalle, die die architectonische Form des vierblättrigen Klees auf sehr schöne Weise nachahmten. Sie haben eine gelbe Farbe, werden aber beim Umkrystallisiren aus Alkohol weiss, riechen stark und unangenehm, schmelzen bei 46° und sind in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Durch heisse Salzsäure oder alkoholisches Kaliumhydrat werden sie in die entsprechende Säure verwandelt. Eine Analyse gab N 6.58 anstatt N 7.10.

Parabromalphatoluylsäure $C_6H_4BrCH_2COOH$ wurde durch Erhitzen des Cyanids mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° bereitet. Sie bildet lange, weisse, glänzende Nadeln, bei 114.5° schmelzend, wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich; in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Sie treibt die Kohlensäure sehr langsam und unvollständig aus ihren Salzen aus und löst sich leicht in Ammoniak und Natronlauge unter Bildung ihrer Salze auf. Durch eine Oxydationsmischung von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure wurde sie in Parabrombenzoesäure verwandelt.

Parabromalphatoluylsaures Ammonium bildet lange weisse, etwas gebogene Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Parabromalphatoluylsaures Silber $C_7H_6Br.COOAg$ fiel als ein weisser Niederschlag, wenn man das Ammoniumsalz zu Silbernitrat hinzusetzte. Es ist in Wasser, selbst in siedendem, fast unlöslich, aber leicht löslich in verdünnter Salpetersäure. Eine Analyse gab Ag 33.33 anstatt Ag 33.57.

Parabromalphatoluylsaures Kupfer $(C_7H_6Br.COO)_2Cu$ ist bläulich grün, amorph, und in Wasser unlöslich. Eine Analyse gab Cu 13.77 anstatt Cu 12.90.

Das Calciumsalz ist in Wasser löslich und krystallisirt in Warzen, die unter dem Mikroskop das Aussehen einer Kastanienhülse zeigen. Das Bariumsalz bildet lösliche, undeutliche Krystallmassen.

Das Verhalten des Ammoniumsalzes zu folgenden Körpern wurde auch beobachtet. Mit Quecksilberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzen bildet es einen weissen Niederschlag, mit Bleisalzen

ebenfalls einen weissen Niederschlag, in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem etwas löslich und aus dieser Lösung in kleinen, krystallinischen Flocken sich ausscheidend; mit Eisenoxydsalzen einen gelben Niederschlag.

Die Thonerde-, Chromoxyd-, Zinkoxyd-, Kobaltoxydul-, Nickeloxydul- und Bittererdesalze bringen keinen Niederschlag hervor.

Bekanntlich hat Radziszewski¹⁾ schon eine durch Behandlung der Alphatoluylsäure mit Brom erhaltene Substanz als Parabromalphatoluylsäure beschrieben. Seine Säure krystallisirt in grossen Prismen, die bei 76° schmelzen, lösliche Calcium- und Bariumsalze liefern, und mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure Parabrombenzoëssäure geben; er hat auch in derselben Operation eine zweite bei 99° schmelzende Säure bekommen. Die Verschiedenheit zwischen den Resultaten von Radziszewski und den unseren rührt ohne Zweifel daher, dass er eine Mischung der Para- und der Orthobromsäure (oder auch vielleicht der Phenylbromessigsäure durch Einwirkung von Brom auf Alphatoluylsäure bei 150° hervorgebracht) unter den Händen hatte. Eine solche Mischung würde bei der Oxydation nur Parabrombenzoëssäure liefern, und eine kleine Menge Orthobromsäure könnte sehr leicht den Schmelzpunkt von 114.5° auf 99° oder selbst 76° herabdrücken.

Unsere Säure andererseits wurde aus reinem Parabrombenzylbromid gemacht, so dass die Anwesenheit von isomeren Verbindungen dabei vollständig ausgeschlossen bleibt.

Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Parabrombenzylbromid wurde auch studirt; die beiden Substanzen vereinigen sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Krystallbrei, der, mit Wasser gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt wurde; auf diese Weise wurde eine schuppige, in Alkohol fast unlösliche Substanz erhalten, und eine zweite in Alkohol viel löslichere, die entweder in fächerartigen Nadelgruppen oder in etwas grösseren, unregelmässigen Prismen krystallisirte. Diese erwies sich bei der Analyse als Triparabrombenzylamin ($C_6H_4BrCH_2$)₃N; N 2.53 anstatt N 2.67. Sie schmilzt bei 78—79°, ist nicht in Wasser, sondern in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich.

Eine Analyse der Schuppen zeigte, dass sie das entsprechende Hydrobromid ($C_6H_4BrCH_2$)₃NHBr waren; N 2.19 anstatt N 2.29 Br 52.11 anstatt Br 52.54. Diese Schuppen sind weiss und perlenartig, schmelzen ungefähr bei 270°, sind in Wasser gar nicht, in Alkohol, selbst in kochendem kaum, aber in Aether leicht löslich. Möglicherweise hatte sich bei derselben Operation auch etwas Mono- und

¹⁾ Diese Berichte II, S. 207.

Diparabrombenzylamin gebildet, aber leider wurde der wässerige Auszug ohne Untersuchen verloren.

Durch Kochen des Parabrombenzylbromids mit Kaliumsulfocyanat wurde Parabrombenzylsulfocyanat $C_6H_4BrCH_2SCN$ erhalten; eine nicht sehr gut ausgeführte Analyse gab S 13.08 anstatt S 14.03. Es bildet weisse, oft 5 Cm. lange Bänder, die aus aneinanderklebenden Nadeln bestehen, hat einen starken und unangenehmen Geruch, schmilzt bei 25° und ist in Alkohol sehr löslich. Der ausserordentlich niedrige Schmelzpunkt macht das Reinigen der Verbindung sehr schwierig.

Eine ausführlichere Darlegung der in dieser Abhandlung kurz gegebenen Resultate wird in den „Proceedings of the American Academy. Boston U. S. 1877“ erscheinen.

Die Derivate des Parabrombenzylbromids werden, besonders in ihrem Verhalten beim Erhitzen und gegen Natrium, im hiesigen Laboratorium noch weiter untersucht werden, und wir hoffen, die Resultate dieser Untersuchung der Gesellschaft bald mittheilen zu können.

Harvard-Universität, Cambridge, Verein. Staat. v. Nord-Amerika,
6. Juni 1877.

310. W. Hammerschlag: Einige Bromderivate des Anthracens. (Eingegangen am 21. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Bei der Wiederholung der Graebe-Liebermann'schen Arbeit über gebromte Anthracene, schien es mir von Interesse, zu untersuchen, wie weit sich die Bromirung des Anthracens durch Einwirkung von Brom auf bereits gebromtes Anthracen, bei gewöhnlicher Temperatur und Druck, treiben lässt, und ob man vielleicht so zu dem Perbromanthracen gelangen könne. Ich habe jedoch gefunden, dass auf diese Weise die Substitution bei dem Hexabromanthracen ihr Ende erreicht, und werde ich nachstehend die Resultate meiner Arbeit kurz mittheilen.

Als Ausgangskörper diente mir das von Graebe und Liebermann zuerst dargestellte Tetrabromanthracen. Dasselbe wurde unter einer Glasglocke mehrere Tage lang Bromdämpfen ausgesetzt. Die ursprünglich lebhaft gelben Nadeln werden schmutzig weiss und leicht zu Pulver zerfallend. 82 Gr. Tetrabromanthracen lieferten so 137.5 Gr. Produkt, was sehr gut zur Aufnahme von 4Br stimmt. Der Körper ist Tetrabromanthracentetrabromid.

Zur Reindarstellung wird die Substanz mit Aether gewaschen, der eine geringe Menge eines dunkel gefärbten Körpers auflöst und ein weisses Pulver zurücklässt. Dasselbe ist in allen Lösungsmitteln