

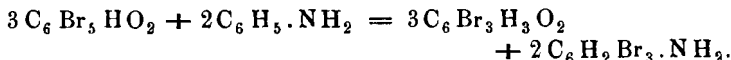
**404. Rudolf Benedikt: Ueber Pentabromresorcin.**

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 27. Juli.)

Ich habe der k. Akademie der Wissenschaften zu Wien bereits am 21. Juni eine Abhandlung über Pentabromresorcin vorgelegt, deren Resultate ich auch hier in aller Kürze mittheilen will, da Hr. Claassen im organischen Laboratorium der Gewerbeakademie in Berlin sich mit demselben Gegenstand zu beschäftigen beginnt.

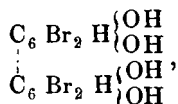
1) Beim Zusammenbringen von Anilin mit Pentabromresorcin bildete sich Tribromanilin und Tribromresorcin:



Phenol giebt unter gleichen Umständen Tribromphenol.

2) Pentabromresorcin geht beim Kochen mit Zinn und Salzsäure erst in Tribromresorcin, sodann in Resorcin über.

3) Liebermann's Tribromresochinon giebt beim Kochen mit Zinn und Salzsäure Tetrabromdiresorcin:



ein in rosenrothen Nadeln krystallisirender neuer Körper. Bei der Reduction mit Natriumamalgam geht er in eine amorphe, bromfreie Verbindung (Diresorcin?) über, welche bei der Destillation über Zinkstaub Diphenyl giebt.

Wien, am 25. Juli 1878.

**405. C. Böttinger: Beitrag zur Kenntniss der Glyoxylsäure.**

[Mitgetheilt aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

**IV. Ueber die Einwirkung von Anilin auf Glyoxylsäure <sup>1)</sup>.**

Ueber die Einwirkung des Anilins auf die Glyoxylsäure liegen bereits einige Angaben von W. H. Perkin und B. F. Duppa vor. Im Jahresbericht für 1868, S. 525 findet sich die Angabe: Wird eine Lösung von glyoxylsaurem Kalk mit einer Lösung von oxalsaurem Anilin versetzt, die Flüssigkeit vom oxalsauren Kalk abfiltrirt und das farblose Filtrat längere Zeit sich selbst überlassen oder gekocht, so entsteht ein hellorangegelber Niederschlag. Die Angaben kann ich bestätigen.

<sup>1)</sup> Die beschriebenen Resultate habe ich bereits vor einem halben Jahre gewonnen. Ich theile dieselben jetzt mit, weil mir Gelegenheit geboten wurde, die Arbeit in grösserem Maassstabe durchzuführen.

Giesst man Anilin auf syrupöse Glyoxylsäure, so entsteht an der Berührungsfäche beider Flüssigkeiten eine weisse, feste Abscheidung. Vermischt man die Flüssigkeiten mit einem Glasstabe, so erfolgt sofort eine heftige Reaction. Die Masse brodeln auf, färbt sich braun und erhitzt sich so stark, dass Wasser, Anilin und Kohlensäure entweichen. Das Produkt bildet eine braune, feste Masse und ein halbflüssiges, dunkles Oel. Auf Zusatz von Wasser erstarrt das Ganze. Der Körper schmilzt in siedendem Wasser, verliert beim Kochen mit Wasser Anilin und Kohlensäure.

Wird Anilin in die verdünnte wässrige Lösung der Glyoxylsäure eingetropfelt (auf 2 g syrupöse Säure ca. 2.7—3 g Anilin), so scheidet sich ein weisser, schnell hellgelb werdender Niederschlag ab, während die Flüssigkeit saure Reaction beibehält. Der Körper nimmt allmählig eine rothe, dann braune Farbe an, besonders wenn er mit Wasser erwärmt wird.

Der gelbe Körper wurde abfiltrirt, von Wasser durch Abpressen so viel als möglich befreit, zwei Mal mit alkoholhaltigem Aether, alsdann drei Mal mit Aether behandelt, auf ein Filter, hiernach in den Exsiccator gebracht und getrocknet. Die Substanz bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver. Sie löst sich in wässrigem Ammoniak unter Abspaltung von Anilin. Die Lösung ist farblos, färbt sich indessen auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure gelb, endlich roth.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Zahlen:

0.2067 g Substanz lieferten 0.5230 g  $\text{CO}_2$  = 69.01 pCt. C  
 - - - 11.92 -  $\text{H}_2\text{O}$  = 6.39 - H.

Diese Zahlen entsprechen der Formel des Anilinsalzes der Anilglyoxylsäure. Die Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  verlangt die Werthe:

C = 69.42 pCt., H = 5.78 pCt.

Wird die Substanz mit Wasser gekocht, so wird sie in eigenthümlicher Weise verändert. Unter Abgabe von Anilin und Kohlensäure entsteht ein brauner, spröder Körper, welcher in heissem Wasser schmilzt. Wird derselbe aus kleinen Retorten destillirt, so entweichen Wasser, Anilin, eigenthümlich riechende, braune Dämpfe und ein krystallinisch erstarrender Körper. Das Destillat besitzt penetranten Nitrilgeruch. (Iso.). 36 g des Körpers lieferten etwa 3 g Wasser, 8 g Anilin und 1 g des krystallisirten Körpers.

Das Anilin wurde ausser an seinen Reactionen durch die Analyse des Platindoppelsalzes erkannt.

0.0885 g Substanz lieferten 0.0289 g Pt entspr. 32.65 pCt. Pt, Anilinchlorplatinat würde 32.99 pCt. Pt verlangen.

Der krystallisirte Körper löst sich fast nicht in Wasser, in verdünnten Säuren oder in Alkalien, er löst sich schwer in Aether, leichter in heissem Alkohol. Aus diesem Lösungsmittel scheidet er sich in langen, spröden Nadeln ab, welche bei  $234^0$  schmelzen und unzer-

setzt sublimiren. Die Eigenschaften entsprechen dem Carbanilid<sup>1)</sup>. In der That lieferte die Analyse die entsprechenden Zahlen:

- I) 0.1485 g Substanz lieferten 0.4004 g CO<sub>2</sub> entspr. 73.63 pCt. C  
 - - - 0.0821 - H<sub>2</sub>O - 6.15 - H,  
 II) 0.1267 g - - - 14.25 ccm feuchten Stickstoff,  
 bei 11° C und 757 mm Druck entspr. 13.39 pCt. N.

Carbanilid verlangt die Werthe:

C = 73.58 pCt., H = 5.66 pCt., N = 13.21 pCt.

Braunschweig, 25. Juli 1878.

#### 406. C. Böttinger: Ueber Monosulfomilchsäure (Berichtigung).

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

Monosulfomilchsäuren sind erhalten worden von C. Schacht<sup>2)</sup> aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäure und von mir<sup>3)</sup> aus Brenztraubensäure. Die beiden Säuren scheinen nach den vorliegenden Angaben durchaus verschieden zu sein. Dieses ist nicht der Fall. Ich habe  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäther (1 Mol.) mit Kaliumsulfhydrat (2 Mol.) verseift und gefunden, dass die Schach'sche Schwefelmilchsäure ein Gemisch bildet aus Schwefelmilchsäure und einer Säure, welche weniger Schwefel als diese enthält, aber die Fähigkeit hat, bei Behandlung mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff, noch Schwefel aufzunehmen. Die aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäure entstehende Schwefelmilchsäure besitzt die Eigenschaften meiner Schwefelmilchsäure. Beide Säuren liefern Kalisalze von gleichen äussern Eigenschaften. Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Die Einzelheiten der Untersuchung beabsichtige ich an einem andern Orte ausführlich mitzuthellen. Durch das gewonnene Resultat wird die von mir erbrachte Kette<sup>4)</sup> von Beweisen, dass die Brenztraubensäure eine Ketonsäure ist, geschlossen.

Braunschweig, 25. Juli 1878.

<sup>1)</sup> Carbanilid lässt sich übrigens auch aus dem Condensationsprodukt von Glyoxal und Anilin, worüber Schiff mittlerweile Einiges mitgetheilt hat, erhalten.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. und Pharm. Bd. 129, 1.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 1061.

<sup>4)</sup> Ich möchte indessen nicht versäumen, nochmals hervorzuheben, dass diese Beweise eine wichtige Stütze entbehren. Die Reactionen verlaufen nicht quantitativ. Eine der Brenztraubensäure ähnliche, davon sich ganz bestimmt unterscheidende Säure habe ich unter den Produkten der trocknen Destillation der Glycerinsäure aufgefunden. Einen ausführlichen Bericht werde ich später erstatten.