

Es geht aus diesen Bestimmungen hervor, dass auch der flüssige Theil des untersuchten Anilindrückstandes vorwiegend aus Toluylendiamin besteht, das entweder einer neuen flüssigen Modification angehört, oder wie es wahrscheinlicher ist, einer schon bekannten, welche in Folge geringer Verunreinigungen oder Beimengung isomerer Toluylendiamine jene flüssige, unkrystallisirbare Beschaffenheit erhalten hat. Diese von den früheren Beobachtungen A. W. Hofmann's zum Theil abweichenden Resultate finden ihre Erklärung wohl darin, dass bekanntlich zweierlei Anilinöle fabricirt werden, reines und toluidinhaltiges. Je nachdem nun der untersuchte Rückstand von der Bereitung des ersteren oder des letzteren herrührte, musste entweder reines Phenylendiamin oder ein Gemenge von Phenylendiamin und Toluylendiamin beobachtet werden; ja es scheint fast, dass, wenn ein Gemenge von Benzol und Toluol durch die nicht vorsichtig genug geleitete Einwirkung der Salpetersäure zu weit nitriert wird, sich vorzugsweise das Toluol an der Bildung eines Dinitrosubstitutionsprodukts theilnimmt, so dass bei der hernach stattfindenden Reduction fast ausschliesslich Toluylendiamin entsteht, das sich dann in dem Anilindrückstand vorfinden wird.

Stuttgart, chem. Laborat. d. Polytechnikums, März 1879.

190. Carl Hell und O. Mühlhäuser: Ueber Additionsprodukte der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff.

(Eingegangen am 18. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Jahresfrist hatten wir der chemischen Gesellschaft Mittheilung gemacht über eine molekulare Verbindung des Broms mit Essigsäure, die unter den verschiedensten Bedingungen, besonders leicht bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff auf ein Gemenge von Brom und Essigsäure entsteht. Wir haben ferner ältere Versuche von Steiner ¹⁾ bestätigend hervorgehoben, dass namentlich die Bromwasserstoffsäure geeignet sei, mit Brom und Essigsäure krystallisirbare Verbindungen einzugehen.

Wir haben nun dieses Verhalten näher geprüft, einestheils um die Grenzen festzustellen, innerhalb welcher sich die Verbindungen zwischen Essigsäure, Brom und Bromwasserstoff bewegen, andertheils weil sich uns immer mehr und mehr die Ueberzeugung aufdrängte, dass zum Zustandekommen der krystallisirbaren Additionsprodukte zwischen Brom und Essigsäure die Gegenwart von Bromwasserstoff überhaupt nothwendig sei.

¹⁾ Diese Berichte VII, 184.

Ehe wir auf die einzelnen Details unserer Versuche näher eingehen, wollen wir noch erwähnen, dass sowohl beim Einleiten von Bromwasserstoff in ein Gemenge von Brom und Essigsäure, als auch, wenn Brom zu einer mit Bromwasserstoff gesättigten Essigsäure hinzugefügt wird, die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers erfolgt. Namentlich der letztere Weg schien besonders geeignet zu sein, umfassendere Versuche über die Verbindbarkeit der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff anzustellen. Wenn verschiedene Verbindungen zwischen Brom, Bromwasserstoff und Essigsäure existirten, so mussten diese durch Zusatz wechselnder Mengen Brom zu der mit Bromwasserstoff gesättigten Essigsäure erhalten werden.

Wir haben deshalb reine Eisessigsäure durch Einleiten von Bromwasserstoffgas gesättigt und nun diese Mischung mit steigenden Quantitäten Brom versetzt. Die sich ausscheidenden Krystalle wurden zur möglichsten Trennung von Mutterlauge auf einer Ziegelplatte ausgebreitet und einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure und gebrannten Kalk getrocknet. In denselben wurde der Gesamtbromgehalt, der Gehalt an Bromwasserstoffsäure und der Gehalt an freiem Brom bestimmt. Die beiden ersten Bestimmungen wurden immer gleichzeitig ausgeführt, die letztere hingegen in einzelnen Fällen einige Stunden später, wodurch sich, da die bromwasserstoffreichen Verbindungen ausserordentlich veränderlich sind, der hier gefundene Ueberschuss an freiem Brom erklärt.

Versuch I. Zu 11 g der bromwasserstoffhaltigen Essigsäure wurde 1 g Brom hinzugebracht. Es fand reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff statt, worauf sich sehr bald schöne, hellrothe Krystalle ausschieden. Die Mischung erstarrte jedoch nur theilweise. Die möglichst von Mutterlauge befreiten Krystalle ergaben folgendes Resultat:

$$\begin{aligned} \text{Gesamtbrom} &= 62.8 \text{ pCt.} \\ \text{Bromwasserstoff} &= 17.95 \text{ - .} \end{aligned}$$

Eine nach etwa 6 Stunden ausgeführte Titrirung des freien Broms ergab einen

$$\text{Gehalt an solchem} = 60.2 \text{ pCt.}$$

Versuch II. 11 g der bromwasserstoffhaltigen Essigsäure wurde mit 3 g Brom versetzt. Nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs erstarrte der Inhalt des Kölbchens fast vollständig:

$$\begin{aligned} \text{Gesamtbrom} &= 60.4 \text{ pCt.} \\ \text{Bromwasserstoff} &= 18.75 \text{ - .} \end{aligned}$$

Die Bromtitrirung, etwa 3 Stunden später ausgeführt, ergab:

$$\text{Freies Brom} = 56.75 \text{ pCt.}$$

Versuch III. 11 g des Essigsäure-Bromwasserstoffgemenges, mit 5 g Brom versetzt, erstarrte unter stürmischem Entweichen von Bromwasserstoff vollständig:

Gesamtbrom	=	60.6	pCt.
Bromwasserstoff	=	20.25	-
Freies Brom	=	44.3	- ,

etwa $\frac{1}{2}$ Stunde später bestimmt.

Versuch IV. 11 g des Gemenges und 7 g Brom geben ein vollkommen festes und etwas dunkler aussehendes Produkt:

Gesamtbrom	=	66.7	pCt.
Bromwasserstoff	=	16.4	-
Freies Brom	=	52.5	- .

Diese und die drei Bestimmungen der folgenden Versuche wurden gleichzeitig ausgeführt.

Versuch V. 11 g Gemenge und 18 g Brom geben ein dunkelroth aussehendes, krystallisirtes Produkt:

Gesamtbrom	=	73.9	pCt.
Bromwasserstoff	=	8.6	-
Freies Brom	=	64.9	- .

Versuch VI. 10 g des Gemenges und 24 g Brom geben Krystalle neben viel unverbundenem Brom. Nach längerem Verweilen im Kalkexsiccator wurde gefunden

Gesamtbrom	=	73.9	pCt.
Bromwasserstoff	=	8.8	-
Freies Brom	=	64.7	- .

Die grosse Differenzen, welche sich bei den drei ersten Versuchen zwischen Gesamtbrom einerseits und freiem Brom + Bromwasserstoff andererseits ergeben, brachten uns auf den Gedanken, dass die bromwasserstoffreicheren Verbindungen sehr unbeständig seien, und schon bei längerem Stehen unter Verlust von Bromwasserstoff in anders zusammengesetzte, bromreichere Verbindungen übergehen, und in der That fand diese Vermuthung bei näherer Prüfung ihre vollste Bestätigung.

Wir stellten wieder durch Zusatz von wenig Brom zu der mit Bromwasserstoff gesättigten Essigsäure eine neue Menge der hellroth gefärbten Krystalle dar und bestimmten den Gehalt derselben an freiem Brom in kurz auf einander folgenden Zeitintervallen.

Es wurde auf diese Weise gefunden

nach einstündigem Verweilen im Exsiccator	44.0	pCt. freies Brom
nach dreieinhalbstündigem Stehen	55.3	- - -
nach sechseinhalbstündigem Stehen	60.0	- - - .

Beim Stehen über Nacht war der noch zurückgebliebene kleine Rest der Krystalle vollends verschwunden und konnten weitere Bestimmungen damit nicht ausgeführt werden. Dagegen waren von den Tags zuvor durch Versetzen von 11 g der bromwasserstoffhaltigen Essigsäure mit 7 g Brom dargestellten Krystallen, welche nach etwa sechsstündigem Stehen über Kalk und Schwefelsäure 66.7 pCt. Ge-

sammbrom, 16.4 pCt. Bromwasserstoff und 52.5 pCt. freies Brom ergeben hatten, noch eine hinreichende Quantität vorhanden, um sie auf ihre Veränderlichkeit bei längerem Stehen zu prüfen.

Nach eintägigem Stehen wurde gefunden

60.5 pCt. freies Brom und 9.31 pCt. Bromwasserstoff,
nach zweitägigem Stehen

61.2 pCt. freies Brom und 9.72 pCt. Bromwasserstoff,
nach dreitägigem Stehen

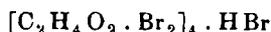
62.6 pCt. freies Brom und 9.20 pCt. Bromwasserstoff.

Wie man sieht, nähern sie sich in ihrer Zusammensetzung immer mehr den Krystallen, welche durch überschüssiges Brom aus dem Gemenge von Essigsäure und Bromwasserstoff erhalten werden konnten. Diese letzteren selbst zeigten sich auch nach längerem Stehen unter dem Kalkexsiccator wenig veränderlich.

Es wurde gefunden:

	Gesamt- Brom	freies Brom	Brom- wasserstoff
nach dreieinhalbtägigem Stehen . . .	74.9	66.7	8.58 pCt.
- sechseinhalbtägigem Stehen . . .	—	67.1	8.57 -
- elftägigem Stehen	—	68.8	8.61 - .

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Anzahl der entstehenden Verbindungen trotz wechselnden Brommengen eine verhältnissmässig beschränkte ist; dass eigentlich nur eine einzige beständige Verbindung existirt, deren Zusammensetzung am besten der Formel



entspricht, welche 8.43 pCt. Bromwasserstoff, 66.6 pCt. freies Brom und 74.92 pCt. Gesamtbrom verlangt; dass dagegen die bei nicht überschüssigem Brom entstandenen, bromwasserstoffreicheren Verbindungen beim längeren Aufbewahren im Kalkexsiccator Bromwasserstoff und Essigsäure verlieren und schon nach kurzer Zeit in die beständige bromreichere Verbindung übergehen.

Einer Verbindung von der Zusammensetzung $(C_2H_4O_2)_2 \cdot Br_2 \cdot HBr$, wie sie Steiner erhalten hat, entsprachen die von uns gefundenen Zahlen nicht genau, es war dies aber auch, wenn man die grosse Veränderlichkeit der Verbindung berücksichtigt, kaum zu erwarten. Es ist wohl kein Zweifel, dass der von uns zwischen 16 und 20 pCt. Bromwasserstoff, und zwischen 44 und 67 pCt. freies Brom schwankend gefundene Gehalt nur darin seinen Grund habe, dass die zur Untersuchung verwendeten Krystalle mehr oder weniger lang im Kalkexsiccator verweilten, und dass, wenn wir die Krystalle statt sie in den Kalkexsiccator zu bringen, gleich nachdem die poröse Thonplatte die Mutterlauge eingeschluckt hatte, untersucht hätten, wir auf Zahlen gekommen wären, welche die von Steiner erhaltenen erreicht, ja

vielleicht noch übertroffen hätten. An der Existenz derartiger, bromwasserstoffreichen, krystallisirbaren Verbindungen ist nicht zu zweifeln, ob man aber Körper von solcher Unbeständigkeit, wie die hier vorliegenden, zu den nach festen Proportionen gebildeten, chemischen Verbindungen rechnen darf, ist eine andere Frage. Die grösste Aehnlichkeit scheinen die hier beobachteten Additionsprodukte mit einer gewissen Gattung krystallwasserhaltiger Verbindungen zu besitzen.

Der Bromwasserstoff übernimmt in diesem Falle die Rolle des Krystallwassers und ermöglicht durch sein Hinzutreten die Ausscheidung einer krystallisirten Verbindung. Wie ferner manche krystallwasserreichen Verbindungen im Exsiccator über Schwefelsäure vielfach den grössten Theil ihres Krystallwassers verlieren, so geht auch bei den bromwasserstoffreicheren Verbindungen im Kalkexsiccator der grösste Theil des Bromwasserstoffs fort, bis zuletzt die beständigere Verbindung $(C_2H_4O_2 \cdot Br_2)_4 \cdot HBr$ übrig bleibt, ja es scheint, wie die allerdings nur noch schwache Zunahme an freiem Brom, die bei sehr langem Verweilen im Kalkexsiccator beobachtet wurde, schliessen lässt, damit die Grenze noch nicht erreicht, sondern auch noch bromreichere Verbindungen möglich zu sein.

Die hier erhaltenen Resultate, und die grosse Aehnlichkeit, namentlich der gleiche Schmelzpunkt zwischen der mittelst Schwefelkohlenstoff und der mittelst Bromwasserstoff erhaltenen Verbindung von Brom und Essigsäure, haben es uns immer wahrscheinlicher gemacht, dass die beiden Körper identisch seien, d. h. dass die mittelst Schwefelkohlenstoff dargestellte Verbindung ebenfalls der Bildung von Bromwasserstoff und dem Hinzutreten desselben ihre Existenz verdanke. Glücklicherweise besaßen wir noch eine kleine Menge von dem mittelst Schwefelkohlenstoff dargestellten Präparat, welches zu unseren früheren Bestimmungen gedient hatte, und seither in einer zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt war. Bei ihrer erneuten Untersuchung ergab dasselbe

8.9 pCt. Bromwasserstoff und 64.85 pCt. freies Brom
und nachdem es nochmals 5 Tage im Kalkexsiccator gestanden hatte
8.7 pCt. Bromwasserstoff und 65.99 pCt. freies Brom.

Es sind somit auch die mittelst Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystalle, welche wir früher für ein einfaches Additionsprodukt zwischen Brom und Essigsäure von der Zusammensetzung $C_2H_4O_2 \cdot Br_2$ gehalten hatten, identisch mit der mittelst Bromwasserstoff dargestellten Verbindung, und die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs beschränkt sich darauf, aus dem Brom- und Essigsäuregemenge soviel Bromwasserstoff in Freiheit zu setzen, dass die krystallisirte Verbindung sich abscheiden kann. In welcher Weise aber dies geschieht ist für uns noch ebenso räthselhaft wie früher. Eine Möglichkeit, dass der an-

gewandte Schwefelkohlenstoff im Laufe der Zeit und durch den Einfluss des Lichts zersetzt sein, oder Schwefel aufgelöst enthalten könnte, und dass der gebildete Bromwasserstoff von der Einwirkung des Bromschwefels auf die Essigsäure herrühre, hat sich als nicht begründet erwiesen. Wir haben käuflichen Schwefelkohlenstoff in der bekannten Weise durch längeres Schütteln mit Quecksilber und wiederholte Rectification vollständig gereinigt, und mit demselben die gleichen Resultate erzielt, wie früher. Es bleibt dabei, wenn man nicht die allerdings keine Erklärung des Vorgangs herbeiführende Annahme einer katalytischen Wirkung des Schwefelkohlenstoffs gelten lassen will, nichts anderes übrig, als entweder eine Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit Brom oder eine Zersetzung desselben mit Brom anzunehmen, um durch die Wirkung der entstandenen Produkte auf die Essigsäure das Auftreten der Bromwasserstoffsäure zu erklären. Wie wir schon früher erwähnt haben, und dies noch ausführlicher in einer folgenden Mittheilung zu thun gedenken, entsteht allerdings auch ohne Schwefelkohlenstoff durch die langsam fortschreitende, substituierende Wirkung des Broms auf die Essigsäure nach und nach das erwähnte Additionsprodukt, aber diese mehrere Tage und die Hitze des Wasserbades in Anspruch nehmende Reaction lässt sich sicherlich nicht mit der in der Kälte vor sich gehenden und nur ebensovielen Minuten dauernden vergleichen, welche bei Gegenwart von etwas Schwefelkohlenstoff einzutreten pflegt.

Stuttgart, März 1879.

Chem. Laborat. d. Polytechnikums.

191. Carl Hell u. O. Mühlhäuser: Ueber ein Additionsprodukt der Essigsäure mit Brom und Chlorwasserstoff und über die Absorptionsfähigkeit der Essigsäure für Brom- und Chlorwasserstoff. (Eingegangen am 18. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die vorhergehenden Versuche haben wir noch die bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von Brom und Essigsäure entstehenden Krystalle näher untersucht und hier ziemlich übereinstimmende Resultate gefunden. Wenn in eine Mischung von Brom und Essigsäure Chlorwasserstoff eingeleitet oder die mit Chlorwasserstoff gesättigte Essigsäure mit Brom versetzt wird, so scheiden sich, in letzterem Falle unter Entweichen von Chlorwasserstoff, nadelförmige Krystalle aus, welche sich durch eine übrigens kaum merkbare, hellere Nüance, von den mittelst Bromwasserstoff gebildeten unterscheiden. Die durch Zusatz von wenig Brom zu der mit Chlorwasserstoff gesättigten Essigsäure erhaltenen Krystalle sind ausserordentlich unbeständig, sie zerschmelzen und verflüchtigen