

Jahre erinnert hat und ergibt sich ferner unzweifelhaft aus der Beziehung dieses Dinitrocresols zu Beilstein und Kuhlberg's Dinitrotoluidin und hierdurch zum symmetrischen, oben beschriebenen Dinitrotoluol. Danach möchte wohl die auf dieses Dinitrocresol bezügliche, am Schlusse der Abhandlung von A. W. Hofmann und W. v. Miller gemachte Bemerkung zu corrigiren sein.

Darmstadt, 3. April 1881.

170. W. Halberstadt: Verhalten der Paranitrobenzoëssäure gegen Brom.

(Mittheilung aus dem analytischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 3. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Paranitrobenzoëssäure ist der Einwirkung von Brom sehr schwer zugänglich, indem es erst zwischen 270—290° unter Druck gelingt, dasselbe zu substituiren.

Alle übrigen Versuche, Brom einwirken zu lassen, waren vergebens.

Behufs Untersuchung der Substitutionsprodukte wurden, da die Ausbeute eine nicht sehr bedeutende war, etwa 150 Röhren je mit 2.5 g Paranitrobenzoëssäure und eben so viel Brom beschickt und im Explosionsofen mehrere Stunden zwischen 270 und 290° erhitzt, wobei mehr als ein Drittel explodirte.

Der Röhreninhalt wurde mit destillirtem Wasser in eine Porzellanschale gespült und das überschüssige Brom auf dem Wasserbade verjagt. Ein Theil des Inhaltes schmolz dabei unter heissem Wasser. Die ganze Menge der zurückgebliebenen, weissen, aromatisch riechenden Substanz wurde nun wiederholt mit Natriumcarbonat ausgekocht und vor dem Filtriren jedesmal erkaltet gelassen, damit der zurückgebliebene Körper erstarre und die Poren des Filters nicht verstopfe.

Die Lösung der Natronsalze der gebildeten Säuren wurde mit Salzsäure zersetzt, das ausgefällte, weisse Säuregemisch gut ausgewaschen, mit der Luftpumpe abgesogen, getrocknet und aus Aether umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Masse lag zwischen 238 und 250°. Die Substitution von Brom wurde nach dem Glühen mit Aetzkalk und nach Versetzen mit Salpetersäure durch Silbernitrat constatirt, welches deutlichen Niederschlag von Bromsilber hervorrief. Eine qualitative Reaction auf Stickstoff ergab die Abwesenheit desselben, demnach war die Nitrogruppe eliminirt und Nitrobrombenzoëssäure nicht gebildet worden. Dass die Substanz aus mehreren Säuren

bestand, zeigte der Schmelzpunkt. Weil dieselbe sich in Wasser sehr schwer löslich zeigte, wurde versucht, durch fraktionirte Krystallisation eine Trennung zu bewirken, was jedoch nicht gelang. Auch mit einer Mischung von Alkohol und Wasser wurde das Gewünschte nicht erreicht.

Nun wurde die gesammte Ausbeute durch mehrtägiges Kochen mit Baryumcarbonat in das Barytsalz verwandelt, welches sich in Wasser leichter löslich zeigte als die Säure. Das nach dem Auskrystallisiren resultirende Produkt erwies sich als nicht einheitlich. Es wurde von Neuem in Wasser gelöst und die Lösung nach Zusatz von einem Drittel des Volumens Alkohol in einem bedeckten Gefäße bei Seite gestellt. Das Salz schied sich in Gestalt eines Krystallbreies aus und die Säure gab den Schmelzpunkt $223-225^{\circ}$. Bei Wiederauflösen des Breies schieden sich nun zarte, weisse, nadelförmige Krystalle des Barytsalzes aus, deren mit Salzsäure abgeschieden und in Aether aufgenommene Säure den Schmelzpunkt 228° ergab. Nach wiederholtem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt der nämlichen. Das eingeengte Filtrat wurde nach Zusatz von Alkohol zur Krystallisation hingestellt, wobei sich kleine, perlmutterglänzende Krystallblättchen absetzten. Auf weiteres Eindampfen schieden sich dieselben Krystalle aus und auch die Mutterlange lieferte dasselbe Salz. Die Säure der letzten Ausscheidung der Baryumsalze hatte stets denselben Schmelzpunkt bei 251° .

Die aus dem zuerst ausgeschiedenen Barytsalze erhaltene Säure ergab sich als eine Dibrombenzoësäure. Dieselbe ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol und in Aether leicht löslich; sie krystallisirt aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol in kleinen, weissen büschelförmig zusammenhängenden Nadeln, enthält kein Krystallwasser und ihr Schmelzpunkt liegt bei 228° (uncorr.).

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab durch Verbrennen mit Kupferoxyd bei vorgelegter Silberspirale folgende Zahlen:

0.2320 g Substanz lieferten $0.2520 \text{ g CO}_2 = 0.06872 \text{ g C}$
 $= 29.620 \text{ pCt. C.}$

0.2927 g Substanz lieferten $0.3175 \text{ g CO}_2 = 0.08659 \text{ g C}$
 $= 29.584 \text{ pCt. C}$ und $0.04033 \text{ g H}_2\text{O} = 0.004481 \text{ g H} = 1.536 \text{ pCt. H.}$

0.2980 g Substanz lieferten $0.3290 \text{ g CO}_2 = 0.08972 \text{ g C}$
 $= 30.100 \text{ pCt. C}$ und $0.0435 \text{ g H}_2\text{O} = 0.004833 \text{ g H} = 1.622 \text{ pCt. H.}$

Die Brombestimmungen, welche ausgeführt wurden durch Glühen mit Aetzkalk, Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat führten zu folgendem Ergebniss:

0.2155 g Substanz gaben 0.286 g AgBr = 0.1217 g Br
= 56.473 pCt. Br.

0.2370 g Substanz gaben 0.3168 g AgBr = 0.13478 g Br
= 56.873 pCt. Br.

0.1785 g Substanz gaben 0.2376 g AgBr = 0.1010 g Br
= 56.632 pCt. Br.

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_7H_4Br_2O_2$, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
C_7	84 30.00	29.620	29.584	30.100 pCt.
H_4	4 1.43	—	1.536	1.622 -
Br_2	160 57.14	56.473	56.873	56.632 -
O_2	32 11.43	—	—	—
	<hr/> 280 100.00.			

Das Barytsalz dieser Dibrombenzoësäure krystallisirt aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol in kleinen, weissen Nadeln mit $4\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser, die es beim Erhitzen auf 140° verliert. In Wasser ist es nicht leicht löslich.

Die Barytbestimmung in dem Salze gab folgende Daten:

0.3510 g des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0.1200 g $BaSO_4$
= 0.0705 g Ba = 20.09 pCt. Ba.

0.2180 g gaben 0.0740 g $BaSO_4$ = 0.0435 g Ba = 19.90 pCt. Ba.

0.332 g gaben 0.1140 g $BaSO_4$ = 0.0670 g Ba = 20.184 pCt. Ba.

	Berechnet für		Gefunden		
	$(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba$		I.	II.	III.
Ba	695	19.71	20.09	19.90	20.184 pCt.

Krystallwasserbestimmung.

0.3620 g des luftrocknen Salzes ergaben, auf 140° erhitzt, einen Gewichtsverlust von 0.0380 g H_2O = 10.49 pCt. H_2O = $4\frac{1}{2}$ Molekülen.

0.2080 g des Salzes ergaben auf 140° erhitzt, einen Gewichtsverlust von 0.0210 g H_2O = 10.09 pCt. H_2O = $4\frac{1}{2}$ Molekülen.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_7H_3Br_2O_2)_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$			
	695			
	81 =	10.43	10.49	10.09 pCt.
	<hr/> 776			

Die eben beschriebene Dibrombenzoësäure scheint mit der von Burghard ¹⁾ aus Parabrommetamidobenzoësäure erhaltenen Parametadibrombenzoësäure identisch zu sein. Burghardt giebt den

¹⁾ Diese Berichte VIII, 558,

Schmelzpunkt dafür zu 229—230° an, und das Barytsalz hat nach ihm $4\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser.

Die aus dem leichter löslichen Barytsalze ausgeschiedene Säure ist Parabrombenzoësäure, sie krystallisirt aus Aether in kleinen Nadeln mit dem Schmelzpunkte 251°. Aus Wasser unter Zusatz von Alkohol krystallisirt sie in Form von Blättchen. In kaltem Wasser ist sie kaum, in heissem etwas mehr löslich, in Alkohol leicht. Sie konnte, ohne Zersetzung zu erleiden, in Blättchen sublimirt erhalten werden. Krystallwasser enthält sie nicht. Durch Nitriren mit rauchender Salpetersäure ging sie leicht in Parabrommetanitrobenzoësäure über. Einige Röhren wurden auch mit einem Gemisch von zwei Volumen rauchender Schwefelsäure und einem Volumen rauchender Salpetersäure eingeschmolzen, (auf 2 g der Parabrombenzoësäure 30 g der Nitrirungsflüssigkeit), und mehrere Stunden bei 180° erhitzt. Es traten jedoch so heftige Explosionen ein, dass das Produkt nicht untersucht werden konnte.

In allen Eigenschaften stimmt die Parabrombenzoësäure mit der Säure überein, welche Hübner, Ohly und Philipp¹⁾ durch Oxydation von Parabromtoluol mit Chromsäure erhalten haben, und mit derjenigen, die von Fittig und König²⁾ aus Bromäthylbenzol dargestellt worden ist.

Die Elementaranalyse der im Exsiccator getrockneten Säure ergab folgende Zahlen:

0.2200 g Substanz lieferten durch Verbrennen mit Kupferoxyd mit vorgelegter Silberspirale 0.3390 g CO₂ = 0.0924 g = 42.00 pCt. C und 0.0490 g H₂O = 0.00544 g H = 2.42 pCt. H.

Die Brombestimmung führte zu folgenden Daten:

0.1690 g Substanz gaben 0.1570 g Ag Br = 0.0664 g Br
= 39.46 pCt. Br.

0.2260 g Substanz gaben 0.1570 g Ag Br = 0.0893 g Br
= 39.51 pCt. Br.

Diesese Zahlen bestätigen die Formel C₇H₅BrO₂, wie aus der Zusammensetzung ersichtlich:

	Berechnet		Gefunden	
C ₇	84	41.79	42.00	— pCt.
H ₅	5	2.48	2.42	— -
Br	80	39.81	39.46	39.51 -
O ₂	32	15.92	—	—
	201	100.00		

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 247.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 283.

Das Barytsalz krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen ohne Krystallwasser, aus Alkohol und Wasser auch in Blättchen, die aber viel kleiner sind; es ist in Wasser leicht löslich.

Die Baryumbestimmung ergab:

0.2640 g des im Exsiccator getrockneten Salzes lieferten 0.1130 g $\text{BaSO}_4 = 0.06644 \text{ Ba} = 25.17 \text{ pCt. Ba.}$

0.1510 g lieferten 0.0660 g $\text{BaSO}_4 = 0.00388 \text{ g Ba} = 25.69 \text{ pCt. Ba.}$

	Berechnet für			Gefunden	
	$(\text{C}_7\text{H}_4\text{BrO}_2)_2\text{Ba}$				
Ba	537	137	25.50	25.17	25.69 pCt.

Der nach wiederholtem Auskochen mit Natriumcarbonat hinterbliebene, nicht unbedeutende Rückstand wurde aus Aether umkrystallisirt. Es resultirten weisse, nadelförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt unter 100° lag, und die Reaktion auf Brom, jedoch nicht auf Stickstoff zeigten.

In heissem Alkohol aufgelöst, schieden sich beim Erkalten zolllange, zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln aus, welche den Schmelzpunkt 130° — 140° zeigten.

Nachdem diese Fraktion wieder umkrystallisirt worden war, ergaben sich kleine, weisse Nadeln mit dem Schmelzpunkte 160° , der auf nochmaliges Umkrystallisiren hin konstant blieb. Die Analysen dieses Körpers stimmten auf Tetrabrombenzol.

Die Elementaranalyse hatte folgendes Ergebniss:

0.1950 g der lufttrockenen Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd bei vorgelegter Silberspirale 0.1330 g $\text{CO}_2 = 0.0362 \text{ g C} = 18.562 \text{ pCt. C,}$ und 0.0156 g $\text{H}_2\text{O} = \text{O,}$ 0.0173 g $\text{H} = 0.887 \text{ pCt. H.}$

Brombestimmung:

0.3260 g Substanz lieferten 0.6194 g $\text{AgBr} = 0.2635 \text{ g Br} = 80.827 \text{ pCt. Br.}$

0.1590 g Substanz lieferten 0.3050 g $\text{Ag Br} = 0.1297 \text{ g Br}$
 $= 81.565 \text{ pCt. Br.}$

0.2130 g Substanz lieferten 0.406 g $\text{Ag Br} = 0.1727 \text{ g Br}$
 $= 80.079 \text{ pCt. Br.}$

Alle Daten stimmen auf die Formel $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4$:

	Berechnet		Gefunden		
C_6	72	18.28	18.563	—	— pCt.
H_2	2	0.50	0.887	—	—
Br_4	320	81.22	80.827	81.565	81.079 -
	<u>394</u>	<u>100.00</u>			

Die Mutterlauge vom Tetrabrombenzol wurde eingedampft, umkrystallisirt und die Krystallmasse wieder in warmem Alkohol gelöst, aus dem sich nun nach öfterem Umkrystallisiren bei 89° schmelzende Krystalle absetzten, deren Siedepunkt bei 220° lag, und deren sonstige Eigenschaften sie als Paradibrombenzol erscheinen liessen.

Als Resultate obiger Arbeit ergeben sich folgende:

Paranitrobenzoësäure wird von Brom nur unter Druck bei hoher Temperatur angegriffen, wobei die Nitrogruppe vollständig eliminiert, die Karboxylgruppe nur zum Theil abgespalten wird.

In grosser Menge bilden sich dabei Parabrombenzoësäure und Tetrabrombenzol, in geringerer Quantität Parametadibrombenzoësäure und Paradibrombenzol.

Aachen, 18. März 1881.

171. A. Michaelis und C. Schulte: Ueber Arsenobenzol.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 4. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter den zahlreichen möglichen Derivaten des Phenylarsenchlorürs, $C_6H_5AsCl_2$, sind besonders diejenigen von Interesse, die durch Reduktion desselben entstehen können: das dem Azobenzol entsprechende Arsenobenzol und das primäre Phenylarsin. Bei Untersuchungen in dieser Richtung hat sich herausgestellt, dass ersteres sehr leicht zu erhalten ist, dass dagegen die Darstellung des zweiten Schwierigkeiten bietet, die wir bis jetzt noch nicht überwunden haben.

Das Arsenobenzol, $C_6H_5As = AsC_6H_5$, entsteht durch die Einwirkung der meisten Reduktionsmittel auf eine alkoholische Lösung von Phenylarsenoxyd, C_6H_5AsO , wie durch Zink oder Zinn und Salzsäure oder durch Natriumamalgam, am besten jedoch durch phosphorige Säure. Setzt man zu einer mässig concentrirten alkoholischen Lösung des Phenylarsenoxyds einen Ueberschuss von krystallisirter phosphoriger Säure, so tritt zunächst in der Kälte keine Veränderung ein. Sobald man jedoch bis nahe zum Sieden des Alkohols erhitzt, scheiden sich einzelne Nadeln aus und auf einmal erfolgt eine so massenhafte Ausscheidung, dass der Kolbeninhalt breiartig erstarrt. Man hat dann nur nöthig zu filtriren, mit heissem Alkohol gut auszuwaschen und die auf dem Filter befindlichen Krystalle im Vacuum über Schwefelsäure zu trocknen, um die Verbindung völlig rein zu erhalten. Die vollständige Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
As	49.29	49.34 pCt.
C	47.16	47.37 -
H	3.60	3.29 -
	<hr/> 100.05	<hr/> 100.00 pCt.

Das Arsenobenzol bildet schwach gelbgefärbte Nadeln und ist in Alkohol sehr schwer, in Wasser und in Aether unlöslich. In Chloro-