

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass der grösste Theil des Verlustes bei Abscheidung und Destillation der Kohlenwasserstoffe auf die niedrig siedenden Verbindungen fällt, wird man nicht zu hoch greifen bei der Annahme, dass ca. 85 pCt. der Dämpfe aus Benzol und Toluol bestehen. Die Volumina der Dämpfe der letztern und des Xylols haben wahrscheinlich gleiche Leuchtkraft. Sollte dies aber nicht der Fall sein, so wird das Resultat kaum merklich dadurch beeinflusst.

In wie weit möglicherweise Propylen, Butylen und Acetylen, welche im Gase auftreten, das Resultat in Bezug auf die gasförmigen Kohlenwasserstoffe ändern könnten, sowie über den Einfluss, den ein grosser Wechsel in der Zusammensetzung der Lichtträger ausüben könnte, darüber muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Durch ein Beispiel wurde daselbst gezeigt, wie wenig die Anwesenheit von Butylen, dessen gleichem Volum die doppelte Leuchtkraft als dem Aetylen zuerkannt wurde, das Resultat änderte. Bei 20 pCt. Butylen vom Aethylengehalt war die Differenz in den beiden Gruppen nur 0.09 Volum-Procent, ein Fehler, der hier nicht mehr in Betracht kommt.

## 217. Ad. Claus und Aug. Lade: Brom und Orthonitrobenzoësäure

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie wir schon gelegentlich einer früheren Notiz (*diese Berichte* XIII, 817) kurz erwähnt haben, wird beim Behandeln der Orthonitrobenzoësäure mit Brom im zugeschmolzenen Rohr die Nitrogruppe eliminirt, und es entstehen verschiedene stickstofffreie, bromhaltige Verbindungen. Wir fanden es im Laufe unserer, übrigens schon im vorigen Sommer abgeschlossenen, Untersuchungen<sup>1)</sup> am vortheilhaftesten, je 2½ g Nitrobenzoësäure, Brom und Wasser im geschlossenen Rohr bis auf 260° C. so, dass diese Temperatur eben erreicht wird, langsam zu erhitzen; bei 245° C. ist, wie wir in mehreren Versuchen constatirt haben, noch keine Reaktion eingetreten, vielmehr beginnt die gewünschte Umsetzung erst oberhalb 250° C., verläuft dann aber sehr rasch, so dass ein längeres Einhalten dieser Temperatur unnöthig erscheint: Beim Erhitzen über 260° C. erfolgt ziemlich unvermeidlich Explosion der Röhren — die erkalteten Röhren zeigen, wenn die Reaktion gut verlaufen ist, stets geringen Druck von entstandener Kohlensäure, deren Bildung nicht zu vermeiden zu

<sup>1)</sup> Aug. Lade. Inaug.-Dissertation, Freiburg i. Br., August 1880.

sein scheint, aber umsomehr zunimmt, je länger über 250° C. erhitzt wird. Der Röhreninhalt, der immer durch freies Brom braun gefärbt ist, wird durch Kochen mit Wasser von diesem und gebildeter Bromwasserstoffsäure möglichst befreit, und dann die gelbgefärbte, wässrige Lösung noch heiss von der zu einem Oel geschmolzenen Hauptmasse des Reaktionsproduktes getrennt. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich beim Erkalten eine voluminöse, aus feinen Nadelchen bestehende Krystallmasse ab, die im wesentlichen ein Gemenge von unveränderter Orthonitrobenzoësäure mit den gleich zu beschreibenden Bibrombenzoësäuren repräsentirt, aber auch noch geringe Mengen einer andern brom- und stickstoffhaltigen Säure zu enthalten scheint, deren Reindarstellung bis jetzt jedoch noch nicht gelungen ist.

Die unter Wasser zu einem bräunlichen Oel geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten zu einer fast weissen Masse von pflasterartiger Consistenz; durch wiederholtes Auskochen mit Barytwasser wird sie zum grössten Theil in Lösung aufgenommen, und es bleiben meist nur geringe Mengen einer anfangs noch weichen Substanz, die in diesem Zustand den Schmelzpunkt 135—140° C. besitzt, zurück, aus der aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether leicht reine Krystalle von Tetrabrombenzol mit dem Schmelzpunkt 160° C. erhalten werden — die Brombestimmung dieser Krystalle liess 80.83 pCt. Br. finden, während die Formel  $C_6H_2Br_4$ : 81.2 pCt. Br. verlangt. Es ist diese Verbindung also das gewöhnliche, beim Bromiren des Benzols sich bildende Tetrabrombenzol (Lieb. Ann. 133, 52) und es entsteht in um so grösserer Menge, je länger das Erhitzen über 250° C. fortgesetzt wird.

Aus der Barytwasserlösung scheiden sich, nach dem Entfernen des freien Aetzbaryts und nach gehörigem Concentriren, zunächst fast farblose Nadeln eines Barytsalzes ab, welches nur sehr geringe Reaction auf einen Stickstoffgehalt giebt: die Mutterlauge zeigt bei weiterem Eindampfen immer gelbere Farbe und nachdem noch mehrere ähnliche Krystallisationen, wie die erstere, erhalten sind, trocknet die letzte Mutterlauge über Schwefelsäure zu einer dunkelcitronengelben, strahligen Krystallmasse ein, die offenbar zum grossen Theil aus orthonitrobenzoësaurem Baryt besteht. Durch oft wiederholtes fraktionirendes Umkrystallisiren der einzelnen Abscheidungen, combinirt mit fraktionirendem Ausziehen mit wenig kaltem Wasser, gelingt es, den grössten Theil des Barytsalzes vollkommen stickstofffrei, in Form weisser Nadeln zu erhalten: die aus diesem Salz abgeschiedene Säure zeigt ziemlich constant den Schmelzpunkt 135° C., und das Salz selbst ergab bei der Analyse Zahlen, welche genau auf die Formel:  $Ba.(C_7H_3Br_2O_2)_2 + 3H_2O$ , stimmen:

	Berechnet	Gefunden	
		1	2
3 H <sub>2</sub> O	7.21	7.12	7.20 pCt.

Von den 3 Molekülen Wasser werden 2 Moleküle schon über Schwefelsäure im Exsiccator abgegeben, während das dritte erst beim Erhitzen über 100° C. entweicht. Das lufttrockene Salz verlor bei 8 tägigem Stehen im Exsiccator 4.63 pCt., und nachher beim Erhitzen auf 115° C. noch 2.49 pCt. an Gewicht; (berechnet: 4.8 pCt. und 2.5 pCt. H<sub>2</sub>O).

Bei den Baryum- und Brombestimmungen des entwässerten Salzes ergaben sich folgende Daten:

	Berechnet für Ba . (C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Gefunden		
		1	2	3
Ba	19.71	19.55	19.59	19.59 pCt.
Br	46.04	45.53	45.99	— -

Während es uns unmöglich war, durch oft wiederholtes fraktionirendes Umkrystallisiren dieses Salz weiter zu zerlegen, indem immer wieder dieselben Krystalle, deren Säure stets den Schmelzpunkt 135° C. zeigte, erhalten wurden, gelingt es leicht, aus der freien Säure durch Ausziehen mit kochendem Wasser 2 verschiedene Säuren zu isoliren. Behandelt man nämlich die aus dem Barytsalz abgeschiedene Säure mit etwa der 100fachen Menge kochenden Wassers, so wird ein grosser Theil derselben gelöst und aus der erkaltenden Lösung krystallisiren in flockiger Ausscheidung kleine Krystallnadelchen, welche bei 148° C. schmelzen und diesen Schmelzpunkt auch beim fraktionirenden Umkrystallisiren in allen Fraktionen behalten. Durch nochmaliges Auskochen des ungelöst gebliebenen Rückstandes mit vielem heissen Wasser wurde beim Erkalten der nun erhaltenen Lösung eine zweite Krystallisation erhalten, die wieder den Schmelzpunkt 135° C. zeigte, aus der aber durch Ausziehen mit kleineren Mengen Wasser noch weitere Portionen der Säure vom Schmelzpunkt 148° C. isolirt werden konnten. Der nach nochmaligem Auskochen mit vielem Wasser hinterbliebene Rückstand behält auch nach weiterm Ausziehen constant den Schmelzpunkt von 153° C. Diese zweite Säure, die übrigens nur in untergeordneter Menge bei der Reaktion entsteht, krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden Krystallnadeln, ist, wie aus ihrer Darstellung hervorgeht, in Wasser sehr schwer löslich und liefert ein Barytsalz, das in glänzenden, farblosen Blättchen mit 2½ Molekülen Krystallwasser krystallisirt. Gefunden wurden beim Tröcknen dieses Salzes auf 120° C. 5.99 pCt. H<sub>2</sub>O; während die Formel Ba . (C<sub>7</sub> H<sub>3</sub> Br<sub>2</sub> O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 2½ H<sub>2</sub>O verlangt: 6.08 pCt. H<sub>2</sub>O. Das entwässerte Salz lieferte 19.65 pCt. Ba (berechnet 19.71 pCt. Ba). Wir glauben diese Säure vom Schmelzpunkt 153° C. als Ortho-Allometa-Dibrombenzoëssäure (1-2-5)

ansprechen zu sollen, wahrscheinlich also identisch mit den von Hübner und Lawrie<sup>1)</sup>, v. Richter<sup>2)</sup>, von Neville und Winther<sup>3)</sup> und von Smith<sup>4)</sup> erhaltenen Säuren, wenn auch die verschiedenen Angaben unter einander ziemlich bedeutend differiren.

Die Säure vom Schmelzpunkt 148° C. halten wir dagegen für die Ortho-Meta-Dibrombenzoesäure (1—2—3), identisch mit der von Neville und Winther<sup>5)</sup> aus Meta-Ortho-Dibromtoluol erhaltenen Säure, für die sie den Schmelzpunkt zu 146°—148° C. angeben. — Diese Säure entsteht bei unserer Reaction in vorwiegender Menge: Ihre Analysen liessen folgende Zahlen finden:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_7H_4Br_2O_2$	1	2	3
C	30.00	29.54	29.57	29.59 pCt.
H	1.43	1.89	—	1.53 -
Br	57.14	56.85	—	— -

Das Barytsalz, das in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt in farblosen, warzenförmigen Aggregaten, welche aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehen und 3 Mol. Krystallwasser enthalten. — Gefunden  $H_2O = 7.29$  pCt., während die Formel:  $Ba.(C_7H_3Br_2O_2)_2 + 3H_2O$  verlangt:  $H_2O = 7.21$  pCt. — Das entwässerte Salz lieferte 19.67 pCt. Ba. (Berechnet: 19,71 pCt. Ba.)

Das Kalksalz krystallisirt in kleinen, sternförmig gruppirten, weissen Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind und 2 Mol. Krystallwasser enthalten: Gefunden 5.53 pCt. — Berechnet 5.68 pCt.  $H_2O$ .

Das entwässerte Salz ergab einen Gehalt von 6.91 pCt. Ca, während die Berechnung 6,69 pCt. Ca verlangt.

Das Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schönen Nadeln, die meist zu Büscheln vereinigt sind: Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser und verlieren dieses schon beim Stehen über Schwefelsäure. — Gefunden wurden: 5.87 pCt.  $H_2O$ ; die Formel:  $KC_7H_3Br_2O_2 + H_2O$  verlangt: 5.36 pCt.  $H_2O$ .

Die Untersuchung der beschriebenen Säuren wird fortgesetzt und ebenso lasse ich nach den oben citirten Methoden die betreffenden Säuren in grösseren Mengen darstellen, um die noch vorhandenen Widersprüche in den verschiedenen Angaben über dieselben resp. über ihre Salze zu lösen.

Freiburg, den 5. Mai 1881.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1704.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1145 und VIII, 1418.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 963.

<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 1706.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIII, 965.