

jedoch zur sicheren Identificirung nicht hinreichend. Als Hauptprodukt der Reaction hatte sich eine aromatische Quecksilberverbindung gebildet, welche das bisher unbekannte Homologe des Quecksilberdiphenyls in der Propylbenzolreihe, $(C_6H_4.C_3H_7)_2Hg$, darstellt. In dessen entsteht auch dieser Körper nicht in bedeutender Menge. Wir haben ihn deshalb direkt dargestellt auf dem von Otto für diese Klasse von Verbindungen angegebenen Wege, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf *p*-Brompropylbenzol, und erhielten in der That denselben Körper; die Ausbeute war auch hier keine gute. — Das *p*-Quecksilberpropylbenzol besitzt eine bedeutende Krystallisationsfähigkeit. Es bildet schön glänzende Nadeln. Der Schmelzpunkt ist auffallend niedrig, er liegt bei 109° .

Schliesslich sei noch eine Beobachtung erwähnt, welche wir bei Gelegenheit dieser Versuche gemacht haben. Wie von Brom, so wird selbstverständlich das Isopropyljodid auch durch Chlor zersetzt; es bildet sich Isopropylchlorid unter Abscheidung von Jod. Merkwürdigerweise ist aber Chlor gegenüber dem Isopropylbromid — wenigstens unter denselben Umständen — ohne sichtbare Einwirkung. Es findet hiernach zwischen den drei Halogenen, hinsichtlich ihrer Affinität zum Kohlenstoff, ein wesentlich anderes Verhältniss statt, als gegenüber den Metallen, da ja Chlor sowohl die Jod- als die Brommetalle mit grosser Leichtigkeit zerlegt. Wir haben noch einige andere organische Halogenverbindungen, und zwar sowohl der fetten als der aromatischen Reihe, in analoger Weise geprüft, müssen aber nähere Mittheilungen darüber verschieben.

Die Details über die Synthese der Cumin- und Propylbenzoësäure sollen später ausführlich mitgetheilt werden.

Chur, Chem. Laborat. der Cantonschule, Juli 1882.

379. H. B. Hill und C. R. Sanger: Ueber die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf die Mucobromsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. August.)

Durch die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf die Mucobromsäure entstehen einige stickstoffhaltige Körper, deren Studium uns in letzterer Zeit beschäftigt hat. Obwohl die bis jetzt gewonnenen Resultate keinen bestimmten Schluss über die Constitution derselben ermöglichen, möchten wir doch schon jetzt über dieselben kurz berichten, da der eine von uns durch Veränderung seines Wohnortes an weiterer Betheiligung an dieser Arbeit verhindert worden ist.

Giesst man eine alkoholische Lösung von Kaliumnitrit in eine ebenfalls alkoholische Lösung von Mucobromsäure, so färbt sich die Mischung sogleich intensiv gelb und es fängt bald unter Erwärmen die Entwicklung von Kohlensäure an. Lässt man die Temperatur nicht über 30° steigen, so füllt sich die Flüssigkeit in kurzer Zeit mit kleinen, flachen Nadeln eines röthlichgelben Kalisalzes, welche durch Fällen mit Alkohol aus ihrer wässerigen Lösung leicht von beigemischtem Bromkalium befreit werden können. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel $K_2C_3HN_3O_7$ stimmten.

Ber. f. $K_2C_3HN_3O_7$		Gefunden			
C	13.38	13.46	13.68	—	— pCt.
H	0.37	0.69	0.68	—	»
N	15.59	15.42	15.81	15.02	— »
K	29.05	28.94	28.61	28.80	28.80 »

Dieses Salz löst sich leicht in kaltem Wasser, schwer in verdünntem Alkohol. Durch Doppelzersetzung haben wir keine anderen zur Analyse geeigneten Salze erhalten können, da seine wässerige Lösung nur durch Bleiessig und Quecksilbersalze gefällt wurde, und in letzterem Falle Zersetzung bald eintrat. Auch haben wir versucht durch die Anwendung von verschiedenen metallischen Nitriten zu den entsprechenden Salzen zu gelangen, bis jetzt jedoch ohne Erfolg. In trockenem Zustande verpufft es leicht beim Erwärmen oder auch beim Schlag. Mit concentrirter Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure benetzt explodirt es mit Heftigkeit. Verdünnte Säuren bewirken eine rasche, noch nicht näher untersuchte Zersetzung. Beim Erwärmen mit Wasser tritt bei etwa 40° eine lebhafte Reaction ein, und es bildet sich ein neues, weiter unten beschriebenes Kalisalz. Aus verdünnter Kalilauge kann es dagegen ohne Veränderung umkrystallisirt werden. Wird es mit concentrirter Kalilauge erhitzt, so löst es sich leicht mit blutrother Farbe auf, und beim Erkalten scheiden sich braunrothe Tafeln einer neuen Verbindung aus, deren Analyse bedeutende Schwierigkeiten bietet. Sie zerfliesst ausserordentlich leicht, zersetzt sich rasch unter Gasentwicklung in feuchtem Zustande und verpufft weit unter 100° mit scharfem Knall. Einmal fand eine scheinbar freiwillige Explosion im Exsiccator statt. Unter diesen Umständen können wir unseren bis jetzt gewonnenen analytischen Daten kein grosses Zutrauen schenken. Ihre Zusammensetzung scheint jedoch von der des ursprünglichen Salzes nicht sehr verschieden zu sein.

Eine besser charakterisirte Verbindung lässt sich durch die Einwirkung von Brom erhalten. Wird das rothgelbe Salz in Schwefelkohlenstoff vertheilt und Brom unter Abkühlung langsam zugetropfelt, so bildet sich neben Bromkalium eine in Schwefelkohlenstoff leicht

lösliche Bromverbindung, welche nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs sich ohne Schwierigkeit durch Umkrystallisiren aus warmem Chloroform reinigen lässt. Die über Paraffin und Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

	Ber. für $C_3HBr_3N_2O_5$	Gefunden	
C	9.35	9.36	9.23 pCt.
H	0.26	0.44	0.49 »
Br	62.33	62.18	62.07 »
N	7.27	6.86	7.51 »

Eine Nitrogruppe des gelben Salzes ist demnach durch Brom ersetzt worden.

Dieser Körper bildet kleine, farblose, Salmiak ähnliche Krystalle, die sich leicht in Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Chloroform lösen. Alkohol nimmt sie mit gelber Farbe auf und hinterlässt beim Verdunsten ein gelbliches Oel. Aus heisser, rauchender Salpetersäure können sie scheinbar ohne Veränderung umkrystallisirt werden. Wird das gelbe Kalisalz mit Wasser auf 40—60° erwärmt, so fängt die Entwicklung von Kohlensäure, Blausäure und salpetriger Säure an; die intensiv gelbe Lösung wird bedeutend heller und nach beendeter Reaktion erhält man beim Abdampfen Krystalle eines fast farblosen, in langen Nadeln krystallisirenden Kalisalzes, welche sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ohne grosse Schwierigkeit reinigen lassen. Durch die Anwendung von wasserhaltigem Alkohol statt des reinen Wassers bei dieser Darstellung erhält man eine bedeutend bessere Ausbeute. Ueber Schwefelsäure verliert das lufttrockene Salz langsam an Gewicht. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab Zahlen, die ziemlich gut auf die Formel $KC_3H_2NO_4$ stimmten.

	Ber. für $KC_3H_2NO_4$	Gefunden
C	23.21	23.55 pCt.
H	1.29	0.89 »
K	25.22	25.12 »

Das lufttrockne Salz enthielt ein Molekül Wasser.

	Ber. für $KC_3H_2NO_4 \cdot H_2O$	Gefunden
H_2O	10.40	10.13 pCt.
N	8.09	8.69 »

Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und verpufft beim Erhitzen.

Durch die Einwirkung von salpetrigsaurem Natron auf die Mucobromsäure haben wir ein dem gelben Kalisalz entsprechendes Natronsalz nicht erhalten können. Wird jedoch die auf solche Weise erhaltene röthlichgelbe Lösung auf 40—60° erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten ein aus fein verfilzten, farblosen Nadeln bestehendes

Kaliumsalz aus, welches aus Alkohol umkrystallisirt und an der Luft getrocknet die Zusammensetzung $\text{NaC}_3\text{H}_2\text{NO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzt.

Ber. für $\text{NaC}_3\text{H}_2\text{NO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Gefunden		
C	22.93	23.15	22.35	23.20 pCt.
H	2.55	2.70	2.75	2.78 »
N	8.92	8.82	9.25	— »
Na	14.65	14.52	14.38	14.65 »

Da das Salz über Schwefelsäure nichts an Gewicht verlor und sich beim Erhitzen unter Braunfärben zersetzte, war eine direkte Bestimmung des Krystallwassers unmöglich. In Alkohol ist das Salz ziemlich schwer löslich, dagegen leicht löslich in Wasser. Durch Doppelzersetzung haben wir verschiedene Salze dargestellt, deren Analysen die obige Formel bestätigen.

Das Calciumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus einer heißen wässrigen Lösung in kleinen, dicken, glänzenden Prismen, die über Schwefelsäure kein Wasser verlieren und sich beim Erhitzen zersetzen. Das lufttrockene Salz ergab:

Ber. für $\text{Ca} \cdot (\text{C}_3\text{H}_2\text{NO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		Gefunden		
N	8.14	7.86	7.96	— pCt.
Ca	11.62	11.64	11.61	11.66 »

Das Baryumsalz krystallisirt in langen, zugespitzten Prismen, die über Schwefelsäure langsam verwittern.

	Berechnet	Gefunden	
Ba	29.85	29.85 pCt.	
H_2O	19.12	19.61 »	

Das Bleisalz bildet kleine, rhombische Tafeln, die über Schwefelsäure unter Gelbfärben verwittern.

	Berechnet	Gefunden	
C	14.09	14.17 pCt.	
H	2.35	2.62 »	
N	5.48	5.52 »	
Pb	40.52	40.81 »	
H_2O	14.09	13.76 »	

Das Kupfersalz bildet kleine, concentrische Nadeln, die an der Luft langsam verwittern.

	Gefunden	Berechnet	
C	21.73	22.06	— pCt.
H	2.41	2.64	— »
N	8.45	8.11	— »
Cu	10.86	10.78	11.05 »

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer concentrirten Lösung des Kaliumsalzes in kleinen, glänzenden Nadeln nieder, die auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Erwärmen mit Wasser werden sie zersetzt und über Schwefelsäure färben sie sich dunkel. Die Analyse gab Zahlen, die nur annähernd auf die Formel $\text{AgC}_3\text{H}_2\text{NO}_4$ stimmten.

	Ber. f. $\text{AgC}_3\text{H}_2\text{NO}_4$		Gefunden			
C	16.07	15.86	16.02	15.92	—	pCt.
H	0.89	1.32	1.30	1.11	—	»
N	6.25	6.65	—	—	—	»
Ag	48.21	47.42	46.88	47.06	46.96	»

Unsere Versuche, die freie Säure darzustellen, sowie gut charakterisirte Reduktionsprodukte zu erhalten, haben bis jetzt keine bestimmten Resultate ergeben.

Zum Schluss möchten wir noch erwähnen, dass salpétrigsaures Kali auf den Aethyläther der Mucobromsäure in ganz anderer Weise einwirkt als auf die freie Säure. Es bilden sich kleine, farblose Prismen eines in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Kalisalzes, denen die Formel $\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_6$ zukommt.

	Berechnet		Gefunden			
C	31.77	31.45	31.44	—	—	pCt.
H	2.64	2.78	—	—	—	»
N	6.16	6.47	6.37	—	—	»
K	17.22	17.10	16.94	17.14	17.05	»

380. W. La Coste: Ueber Bromchinolinsulfonsäuren.

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

(Eingegangen am 3. August.)

Bromchinolin ist concentrirter Schwefelsäure gegenüber ungemein widerstandsfähig und wird von derselben noch bedeutend schwieriger angegriffen als Chinolin; trägt man schwefelsaures Bromchinolin in gewöhnliche rauchende Schwefelsäure ein, so wird auch nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade der grösste Theil der Base beim Uebersättigen mit Natronlauge unverändert wieder ausgefällt.

Zur Darstellung der Sulfonsäuren verfährt man am Besten in der Weise, dass man das Bromchinolin aus einem Tropftrichter mit Hahn langsam und unter häufigem Umschütteln zu der fünffachen Menge erwärmter Pyroschwefelsäure zutropfen lässt. Die bei der Einwirkung