

könnte auch leicht durch den Einfluss gewisser Agentien die Elemente des Wassers addiren, Kohlensäure abspalten und Brenzweinsäure liefern. In dieser Weise wäre die pyrogenetische Bildung der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure, Glycerinsäure, Weinsäure zu deuten; die Bildung der Brenzweinsäure aus beiden letzt genannten Säuren würde aber zur Annahme zwingen, dass dieselben in verschiedener Weise Wasser abspalten können, dass der bekannte Satz Erlenmeyer's ¹⁾ nicht allgemein gültig ist, die Bildung der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure unter dem Einfluss des Barythydrats darauf hinweisen, dass der Erlenmeyer'sche Satz ¹⁾ umkehrbar ist.

122. J. Lindner: Ueber Bromnitrophenole, Bromnitrophenole und deren Amidoderivate.

(Eingegangen am 6. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit der Darstellung der Brom-*o*-nitrophenole und der Brom-*p*-nitrophenole beschäftigte sich namentlich Brunk ²⁾. Die Aether und deren Amidoderivate dieser Verbindungen wurden von Damm ³⁾ und Wassmann ⁴⁾ näher untersucht, während die analogen Verbindungen der Metareihe bisher unbekannt waren. Aus diesem Grunde unternahm ich es die Verbindungen der Metareihe darzustellen.

¹⁾ Siehe übrigens: Diese Berichte XVII, 318. Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, dass ich durch Erhitzen der Pyrotritorsäure mit Natronkalk ein Oel gewonnen habe, welches neuerdings Knorr dargestellt hat. Meine Angabe findet sich in der Dissertation von A. Haiss: Ueber Ditolidpropionsäure. Freiburg. Die Glycerinsäure liefert beim Erhitzen mit Anilin und concentrirter Schwefelsäure kleine Mengen einer dem Chinaldin nahe stehenden Base; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ein mit Wasserdampf flüchtiges durchdringend riechendes Oel, aber keine oder doch nur Spuren Brenztraubensäure. Ein dem Malonsäurealdehyd isomerer Stoff

$$\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{E} \text{O} \text{H} \\ | \\ \text{von der Zusammensetzung } \text{C} \text{H}_2 \\ | \\ \text{C} \text{O} \text{O} \text{H} \end{array}$$

muss sich leicht in Kohlenoxyd und Essigsäure spalten; diese Stoffe treten auch bei der Destillation der Weinsäure in reichlicher Menge auf.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1867, 205.

³⁾ Diese Berichte XI, 1749, XIII, 838.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 55.

Auf 1 Molekül trocknes *m*-Nitrophenol mit dem Schmelzpunkte 96° liess ich in der Wärme 1 Molekül Brom einwirken. Das erhaltene Produkt wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, worin das gleichzeitig, wenn auch nur in geringer Menge gebildete Bibrom-*m*-nitrophenol schwer löslich ist. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich das

Monobrom-*m*-nitrophenol, $C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup OH \\ \diagdown NO_2 \\ \diagdown Br \end{array}$, in feinen, langen,

gelben Nadeln aus. Es ist in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 147°. Kaliumcarbonat zersetzt es unter Bildung von

Monobrom-*m*-nitrophenolkalium, $C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup OK \\ \diagdown NO_2 \\ \diagdown Br \end{array}$, 2H₂O. Das-

selbe krystallisirt in schönen, breiten, hellrothen Tafeln, die 2 Moleküle Krystallwasser besitzen und in Wasser leicht löslich sind. Hieraus wurde das

Baryumsalz, $\left(C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown NO_2 \\ \diagdown Br \end{array} \right)_2 Ba$, 4H₂O, und das

Silbersalz, $C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup OAg \\ \diagdown NO_2 \\ \diagdown Br \end{array}$, dargestellt. Ersteres krystallisirt in

orangerothen Nadeln, letzteres bildet ein rothes Pulver.

Monobrom-*m*-nitrophenetol, $C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown NO_2 \\ \diagdown Br \end{array}$, wurde durch

Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl erhalten. Es krystallisirt in gelblich gefärbten Prismen, die den Schmelzpunkt 57° besitzen. Durch Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure geht es über in

Monobrom-*m*-phenetidid, $C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown NH_2 \\ \diagdown Br \end{array}$, welches ein dunkel

gefärbtes Oel darstellt, in Aether und Alkohol leicht, in Wasser aber so gut wie unlöslich ist. Mit Säuren giebt das Monobrom-*m*-phenetidid gut krystallisirbare Salze. Dargestellt wurden das salzsaure, schwefelsaure und oxalsaure Salz, die sämmtlich in weissen Blättern krystallisiren. Auch ist die Base fähig Doppelsalze zu bilden. Näher untersucht wurde das

Salzsaure Monobrom-*m*-phenetididzinnechlorür,

$C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown NH_2 \\ \diagdown Br \end{array} HCl, SnCl_2$. Lässt man 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül

trockenes *m*-Nitrophenol in der Wärme einwirken, so erhält man Bibrom-*m*-nitrophenol, das jedoch noch mit Bromnitrophenol, Nitrophenol

und Tribromnitrophenol verunreinigt ist. Von ersteren beiden kann es durch Behandeln mit warmem Wasser, von dem letzteren durch Ueberführen in sein Baryumsalz, da das Dibrom-*m*-nitrophenol in warmem Wasser ziemlich leicht, während das Tribromnitrophenol darin nur sehr schwer löslich ist, getrennt werden.

Das Dibrom-*m*-nitrophenol, $C_6H_2 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown NO_2 \\ \diagdown Br_2 \end{array}$, schmilzt bei 91° ,

ist in Wasser nur schwer löslich, wird dagegen von verdünntem Alkohol schon in grosser Menge aufgenommen und krystallisirt aus diesem in schwach gelb gefärbten Blättern. Es zersetzt ebenfalls Kaliumcarbonat, indem sich das Kaliumsalz bildet.

Bibrom-*m*-nitrophenolkalium, $C_6H_2 \begin{array}{l} \diagup OK \\ \diagdown NO_2 \\ \diagdown Br_2 \end{array}$, H_2O , krystallisirt in orangerothen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Das Baryumsalz, $\left(C_6H_2 \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown NO_2 \\ \diagdown Br_2 \end{array} \right)_2 Ba, 6H_2O$, bildet rothe Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Silbersalz, $C_6H_2 \begin{array}{l} \diagup O Ag \\ \diagdown NO_2 \\ \diagdown Br_2 \end{array}$, ist in Wasser schwer löslich und stellt ein rothes Pulver dar.

Durch längeres Erhitzen des Bibrom-*m*-nitrophenolsilbers mit Jodäthyl am Rückflusskühler erhielt ich das

Bibrom-*m*-nitrophenetol, $C_6H_2 \begin{array}{l} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown NO_2 \\ \diagdown Br_2 \end{array}$. Dasselbe schmilzt bei 110° , krystallisirt in schwach gelblich gefärbten Nadeln und ist in warmem Alkohol ziemlich löslich.

Das Dibrom-*m*-phenetidol, $C_6H_2 \begin{array}{l} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown NH_2 \\ \diagdown Br_2 \end{array}$, dessen Reduktion auch durch Zinn und Salzsäure bewerkstelligt war, ist ein dunkel gefärbtes Oel. Durch Abkühlen selbst unter 0° konnte es nicht fest erhalten werden. Mit Säuren giebt es Salze. Untersucht wurden das salzsaure, schwefelsaure und oxalsaure Salz, die in Nadeln krystallisiren und nur aus säurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden können. Das salzsaure Salz giebt mit Zinnchlorür ein Doppelsalz mit

der Zusammensetzung $C_6H_2 \begin{array}{l} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown NH_2 HCl, SnCl_2 \\ \diagdown Br_2 \end{array}$, das in glänzenden Blättern krystallisirt.

Tribrom-*m*-nitrophenol, $C_6H_2(OH)(NO_2)Br_3$, bildet sich fast in quantita-

tiver Menge, wenn man *m*-Nitrophenol mit 3 Molekülen Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohre kurze Zeit auf 100° erwärmt. Es krystallisirt in nur wenig gefärbten Nadeln, ist nur sehr wenig in kaltem und warmem Wasser löslich, dagegen leicht löslich in Aether und Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 85°. Unter Wasser wird es schon weit unter dieser Temperatur flüssig.

Tribrom-*m*-nitrophenolkalium, $C_6H_2(OK)(NO_2)Br_3$, erhalten

durch Auflösen von Tribromnitrophenol in einer Lösung von Kaliumcarbonat, krystallisirt in kleinen, hellrothen, warzenförmigen Krystallen.

Tribrom-*m*-nitrophenolbaryum, $(C_6H_2(O)NO_2Br_3)_2Ba$, H_2O , wurde

aus dem Kaliumsalz durch Vermischen desselben mit Chlorbaryum dargestellt und bildet dem Kaliumsalze ähnliche, gelbe Krystalle, die jedoch in Wasser sehr schwer, in Alkohol aber leichter löslich sind.

Tribrom-*m*-nitrophenolsilber, $C_6H_2(OAg)(NO_2)Br_3$. Aus dem Ka-

liumsalz wird das Silbersalz durch Versetzen seiner Lösung mit Silbernitrat als hellgelber Niederschlag erhalten, der in Wasser nur ganz wenig löslich ist.

Tribrom-*m*-nitrophenetol, $C_6H_2(OC_2H_5)(NO_2)Br_3$, wurde wie die

beiden vorhergehenden Bromnitrophenetole durch Zersetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl dargestellt. Es ist in Alkohol weniger, in Aether aber sehr leicht löslich, aus welchem es in schönen, grossen, wohl ausgebildeten Prismen herauskrystallisirt. Sein Schmelzpunkt wurde bei 79° gefunden.

Tribrom-*m*-phenetidid, $C_6H_2(OC_2H_5)(NH_2)Br_3$. Diese Base erhielt

ich aus dem Tribromnitrophenetol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Aus dem heissen Reduktionsgemische krystallisirt sie beim Erkalten als Zinndoppelsalz heraus. Durch Zersetzung desselben mit Kalilauge und Ausschütteln mit Aether blieb sie beim Verdunsten desselben als dunkel gefärbtes Oel zurück, das weder beim Abkühlen noch beim Stehen über Schwefelsäure fest wurde. In Wasser ist das

Tribrom-*m*-phenetidin nur wenig, in Alkohol und Aether aber leicht löslich.

Salzsaures Tribrom-*m*-phenetidinzinchlorür,

$\text{C}_6\text{H}_3\left(\begin{array}{l} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2\text{HCl} \\ \text{Br}_3 \end{array}\right) \text{Sn Cl}_2$, scheidet sich aus der Lösung, die man bei der

Reduktion des Tribrom-*m*-nitrophenols erhält, beim Erkalten in weissen Nadeln aus.

Salzsaures Tribrom-*m*-phenetidin, $\text{C}_6\text{H}_3\left(\begin{array}{l} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \\ \text{Br}_3 \end{array}\right) \text{HCl}$, bildet

sich beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Tribromphenetidins mit Salzsäure. Auf dieselbe Weise erhält man das

Schwefelsaure Tribrom-*m*-phenetidin,

$\left(\text{C}_6\text{H}_3\left(\begin{array}{l} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \\ \text{Br}_3 \end{array}\right)\right)_2, \text{H}_2\text{SO}_4$. Beide Salze krystallisiren in weissen Na-

deln, sind in Alkohol ziemlich leicht, in Aether aber so gut wie unlöslich.

Elberfeld, März 1885. Chem. Laboratorium der Oberrealschule.

123. K. E. Schulze: Ueber das Vorkommen von Carbonsäuren im Steinkohlentheeröl.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bis jetzt sind unter den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen des Steinkohlentheers nur aromatische Alkohole nachgewiesen worden, und sind von diesen bisher nur Phenol und das α - und β -Naphtol in Substanz isolirt worden, während man auf das Vorhandensein von Kresolen, Xylenolen u. s. w. nur aus isolirten Derivaten dieser Verbindungen Rückschlüsse gemacht hat.

Im Verlauf meiner Untersuchungen über die hochsiedenden Phenole habe ich nun auch eine Carbonsäure und zwar Benzoëssäure gefunden und diese in folgender Weise isolirt.

Die Rückstände von der Phenoldestillation wurden zur Gewinnung von Kresolen, Xylenolen u. s. w. einer eingehenden fraktionirten Destillation unterworfen. Dabei gingen die letzten Antheile bei einer Temperatur von 235—240° über und stellten ein zähflüssiges gelbes