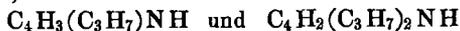


Die höher siedende Fraction 180—200° gab dagegen bei der Analyse Zahlen, welche zwischen den von den Formeln:



verlangten fast in der Mitte liegen.

Gefunden		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$	
C	77.96	77.06	79.47 pCt.
H	10.74	10.09	11.26 »

Wenn man das Verhalten des Pyrrolkaliums zu den verschiedenen Jodalkylen näher untersucht, so ergibt sich, dass die Menge des dabei entstehenden tertiären Alkylpyrrols mit dem zunehmenden Kohlenstoffgehalt des Jodalkyls abnimmt; in der That konnte ich beobachten, dass bei Anwendung von Amyljodid die Menge des sich nicht mit Kali verbindenden Productes eine äusserst geringe ist, während bekanntlich bei Anwendung von Jodmethyl fast ausschliesslich *n*-Methylpyrrol gebildet wird. Dieses verschiedene Verhalten wird wahrscheinlich zum Theil durch die verschiedene Siedetemperatur der verwendeten Alkyljodide bedingt sein.

Padua, im Juli 1889. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

459. Karl Seubert: Einige physikalische Constanten von Halogensubstitutionsproducten des Benzols und Toluols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem hat S. Feitler für seine Untersuchung über die Molecularvolumina aromatischer Verbindungen¹⁾ im hiesigen Laboratorium eine Reihe von Halogensubstitutionsproducten des Benzols und Toluols dargestellt. Da diese unter Anwendung der zur Zeit besten Verfahren und mit grosser Sorgfalt bereitet wurden und daher für sehr rein gelten dürfen, erschien es angezeigt, einige physikalische Constanten derselben, über welche theils ziemlich weit auseinandergehende, theils gar keine Angaben vorliegen, zu bestimmen. Meine Untersuchung erstreckte sich auf das specifische Gewicht, das specifische und moleculare Brechungsvermögen und den Dispersionscoefficienten; endlich wurden noch Vorversuche über den Erstarrungspunkt und zwei Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt.

¹⁾ Inaugural-Dissertation Tübingen 1889; im Auszug Zeitschr. f. physikal. Chem. 4, 66.

Specificisches Gewicht.

Zur Bestimmung desselben diente ein Sprengel'sches Pyknometer mit cylindrischem Körper und eingeschmolzenem, in $\frac{1}{10}$ Grade getheiltem Geissler'schen Thermometer, dessen Angaben durch Vergleichung mit einem grösseren Haack'schen Thermometer aus Jenenser Normalglas controlirt wurden. Die Auswägung mit destillirtem Wasser ergab eine Capacität von

11.11675 g Wasser bei 0° ,

11.11925 » » » 4° ,

11.10385 » » » 20° ,

das Gewicht des leeren Pyknometers war 16.18315 g. Die Bestimmungen wurden bei 20.0° ausgeführt, mit Ausnahme jener des *p*-Bromtoluols, das sich nicht unter seinen Erstarrungspunkt (26.2°) abkühlen liess, ohne dass beim Einstellen auf die Marke ein Krystallisiren der überschmolzenen Masse eintrat, weshalb hier als Versuchstemperatur 32° gewählt wurde. Die erhaltenen Werthe wurden sowohl direct auf Wasser von 0° , 4° und 20° bezogen, als auch mittelst der Formel²⁾

$$s_{4^{\circ}}^t = \frac{(P-r)(d-\lambda)}{(P_1-r) \left\{ 1 + \gamma(t-t_1) \right\}} + \lambda \frac{d}{d_1}$$

auf den leeren Raum und 4° reducirt. Nachstehende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse dieser Berechnungen.

Specificisches Gewicht bezogen auf Wasser von

	bei t°	0 ^o	4 ^o	20 ^o	4 ^o (auf Vacuum red.)
Chlorbenzol . . .	20 ^o	1.10726	1.10701	1.10855	1.10644
Brombenzol . . .	20 ^o	1.49124	1.49095	1.49297	1.48972
Jodbenzol	20 ^o	1.83247	1.83206	1.83460	1.829 7
<i>o</i> -Chlortoluol . .	20 ^o	1.08198	1.08173	1.08323	1.08120
<i>m</i> -Chlortoluol . .	20 ^o	1.07242	1.07218	1.07367	1.07166
<i>p</i> -Chlortoluol . .	20 ^o	1.06998	1.06974	1.07123	1.06923
<i>o</i> -Bromtoluol . .	20 ^o	1.42252	1.42220	1.42417	1.42112
<i>m</i> -Bromtoluol . .	20 ^o	1.41019	1.40988	1.41183	1.40882
<i>p</i> -Bromtoluol . .	32 ^o	1.39008	1.38977	1.39169	1.38832

²⁾ Winkelmann (Graham-Otto, III. Aufl., 1. Abth.), Physikalische Lehren, S. 371.

Specifisches und moleculares Brechungsvermögen,
Dispersion.

Zur Bestimmung der optischen Constanten diene ein grosses Abbe'sches Refractometer mit Dispersionsapparat. Der Brechungsindex n gilt für die Fraunhofer'sche Linie D und eine Temperatur zwischen 18 und 20°, die Dispersion für das Farbenintervall zwischen D und F. Auch beim *p*-Bromtoluol, für welches der Erstarrungspunkt bei 26.2° gefunden wurde, konnte die Beobachtung gleichwohl bei 19.7° ausgeführt werden, da das zwischen die erwärmten Prismen gebrachte Präparat bei nachherigem Abkühlen überschmolzen blieb.

Die Berechnung der Molecularrefraction geschah nach der rationellen Formel

$$\frac{M}{d} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right),$$

wobei für d die für d_4^{20} berechneten und auf den leeren Raum reducirten Werthe eingesetzt wurden.

Zur Ausrechnung der theoretischen Grösse der Molecularrefractionen wurden die von Conrady¹⁾ für den Strahl D berechneten Atomrefractionen und Bindungswerthe benutzt, nämlich

$$\begin{aligned} C' &= 2.501 \\ H &= 1.051 \\ Cl &= 5.998 \\ Br &= 8.927 \\ J &= 14.12 \\ | &= 1.707, \end{aligned}$$

und im Benzolkern drei doppelte Bindungen angenommen.

Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Daten und Ergebnisse der Rechnung. Unter n_D stehen die Werthe für das specifische Brechungsvermögen für den Strahl D, unter δ_n die Dispersion für das Intervall D—F. In der Spalte d_4^{20} sind die von mir bei 20° gefundenen, auf Wägung im leeren Raum umgerechneten und auf Wasser von 4° bezogenen specifischen Gewichte zusammengestellt, mit Ausnahme jenes des *p*-Bromtoluols, da ich, wie schon oben erwähnt, diese Verbindung nicht unter etwa 28° abkühlen konnte, ohne dass Erstarrung eintrat, und deshalb ihr spec. Gewicht nur für die Temperatur 32° bestimmte. Nun existiren Angaben von Fittig und Glinzer²⁾, wonach das spec. Gewicht des *p*-Bromtoluols bei 21.5° = 1.4092 ist, und von Kekulé³⁾, der es bei 22° = 1.4109 fand; diese Zahlen können aber nicht genau sein, da die betreffenden, bei

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 226.

2) Ann. Chem. Pharm. 136, 302.

3) Ann. Chem. Pharm. 137, 192.

den genannten Temperaturen noch flüssigen Präparate ohne Zweifel Gemische von *o*- und *p*-Bromtoluol waren.

Es lässt sich jedoch durch Rechnung eine Zahl finden, welche der Wahrheit wohl recht nahe kommt. Nach meinen Bestimmungen stehen bei 20° die spec. Gewichte des *o*- und *m*-Chlortoluols sehr angenähert im gleichen Verhältniss zu einander, wie jene der entsprechenden Bromverbindungen unter sich (1:0.9912 und 1:0.9913). Nimmt man ein analoges Verhalten auch für die *m*- und *p*-Verbindungen an, so berechnet sich, da die spec. Gewichte des *m*- und *p*-Chlortoluols im Verhältniss von 1:0.9977 stehen, aus dem spec. Gewicht des *m*-Bromtoluols 1.40882 für *p*-Bromtoluol das spec. Gewicht 1.40562 bei 20°. Diese Zahl ist in die nachstehende Tabelle aufgenommen und bei der Berechnung der Molecularrefraction des *p*-Bromtoluols verwendet worden.

Molecularrefraction.

	n_D	δ_n	d_4^{20}	M	$\frac{M}{d} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)$		Diff.
					Gef.	Ber.	
Chlorbenzol . . .	1.5245	0.01239	1.10644	112.19	31.05	31.38	—0.33
Brombenzol . . .	1.5578	0.01369	1.48972	156.58	33.88	34.31	—0.43
Jodbenzol	1.6189	0.02019	1.82927	203.36	38.99	39.50	—0.51
<i>o</i> -Chlortoluol . .	1.5238	0.01143	1.08120	126.16	35.69	35.98	—0.29
<i>m</i> -Chlortoluol . .	1.5214	0.01170	1.07166	126.16	35.87	35.98	—0.11
<i>p</i> -Chlortoluol . .	1.5199	0.01183	1.06923	126.16	35.87	35.98	—0.11
<i>o</i> -Bromtoluol . .	1.5546	0.01319	1.42112	170.55	38.50	38.91	—0.41
<i>m</i> -Bromtoluol . .	1.5513	0.01320	1.40882	170.55	38.64	38.91	—0.27
<i>p</i> -Bromtoluol . .	1.5490	0.01325	1.40562	170.55	38.60	38.91	—0.31

Wie ein Blick auf die letzten drei Spalten zeigt, nähern sich die gefundenen Werthe den für die Molecularrefraction berechneten im ganzen recht befriedigend, doch sind die gefundenen Werthe sämmtlich etwas zu niedrig, wie ich dies schon früher bei der Untersuchung der Benzylester der drei Chloressigsäuren¹⁾ beobachtet habe. Es muss zunächst unentschieden bleiben, ob es sich hier um einen constanten Versuchsfehler handelt, wogegen aber die gute Uebereinstimmung einiger meiner Werthe mit den von Brühl gefundenen spricht (s. unten), oder ob diese Abweichung in der Natur der Stoffe begründet ist. Wallach²⁾ hat vor kurzem darauf hingewiesen, dass

¹⁾ Diese Berichte XXI, 284.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 140.

die Molecularrefraction des Pinens constant um etwa 0.4 Einheiten zu hoch gefunden wird, wofür eine befriedigende Erklärung ebenfalls noch nicht zu geben ist.

Zweifellos bestätigt wird aber auch hier wieder der von Brühl angenommene Refractionswerth der Doppelbindung, sowie der Satz, dass bei stellungsisomeren Substanzen die verschiedene Gruppierung der Atome entweder keinen oder doch nur sehr geringen Einfluss auf die Molecularbrechung ausübt¹⁾. Der Werth der Molecularrefraction scheint bei der *o*-Verbindung der geringste zu sein, etwas grösser und vielleicht für beide gleich bei der *m*- und *p*-Verbindung.

Ich habe in der von mir durchgesehenen Literatur nur für Chlorbenzol und Brombenzol Angaben über die Molecularrefraction finden können; dieselben rühren von Brühl²⁾ her und kommen den von mir gefundenen Werthen sehr nahe:

	n_D	Molecularrefraction
Chlorbenzol	{ 1.52479 Br	{ 30.90 Br
	{ 1.5245 S	{ 31.05 S
Brombenzol	{ 1.55977 Br	{ 33.76 Br
	{ 1.5578 S	{ 33.88 S

Die Molecularrefractionen der übrigen von mir untersuchten Stoffe sind anscheinend noch nicht bestimmt, bezw. veröffentlicht worden.

Die oben mitgetheilten Resultate zeigen ebenso, wie einige von mir früher³⁾ mitgetheilte Bestimmungen von Molecularrefractionen, dass das grosse Abbe'sche Refractometer für chemische Zwecke ausreichend genaue Werthe ergiebt, während es zugleich durch Einfachheit und Raschheit der Handhabung ausgezeichnet ist und nur sehr geringe Mengen von Substanz verlangt. Da hierbei der Brechungsindex für die Linie D bestimmt wird, so wäre aus practischen Rücksichten sehr wünschenswerth, dass auch die auf diesen Strahl bezogenen Atom- und Molecularrefractionen in chemischen Abhandlungen allgemein gebraucht würden. Die Abweichung zwischen den auf C und auf D bezogenen Werthen der Molecularrefraction fällt übrigens meist noch in die zweite Decimale und ist also in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle geringer als die Versuchsfehler oder die in anderen Ursachen begründeten Abweichungen.

Schmelzpunkt.

Die Schmelzpunkte von *p*-Chlortoluol und *p*-Bromtoluol wurden unter Verwendung von grösseren Mengen Substanz, die durch theilweises Ausfrierenlassen noch thunlichst gereinigt war, bestimmt; für

¹⁾ Brühl, diese Berichte XX, 2296.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 137.

³⁾ Diese Berichte XXI, 284.

die übrigen Substanzen aber vorläufig nur festgestellt, dass sie in fester Kohlensäure erstarren. Die Proben wurden in dünnwandige Glasröhrchen eingeschmolzen in die Kältemischung eingesetzt.

Chlorbenzol	}	erstarren in fester Kohlensäure,
Brombenzol		
Jodbenzol		
<i>o</i> -Chlortoluol		
<i>m</i> -Chlortoluol	}	wurde nur in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether fest, blieb aber dann auch in Kohlensäure allein erstarrt,
<i>p</i> -Chlortoluol, Schmelzpunkt 7.4° ,		
<i>o</i> -Bromtoluol	}	erstarren in fester Kohlensäure,
<i>m</i> -Bromtoluol		
<i>p</i> -Bromtoluol, Schmelzpunkt 26.2° .		

Für Chlorbenzol wird der Erstarrungspunkt bei -55° , der Schmelzpunkt -40° angegeben; für *m*-Bromtoluol ist festgestellt, dass es bei -20° noch nicht erstarrt. Wie vorauszusehen war, zeigt *m*-Chlortoluol offenbar den niedrigsten Schmelzpunkt.

Tübingen, im August 1889.

460. Richard Hafner: Ueber die Chlorirung und Bromirung des Anilins, des Ortho- und Paratoluidins in Gegenwart überschüssiger Mineralsäuren.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Nitration von monosubstituirtten Abkömmlingen des Benzols, welche negative Radicale, so die Nitro-, Cyan-, Carboxylgruppe, den Schwefelsäurerest SO_3H , die aldehydische Gruppe COH u. s. w. aufweisen, bilden sich wenigstens im Hauptergebniss in der Metalage nitrirte Körper.

Die Nitration der Säureanilide und ihrer Homologen dagegen liefert völlig überwiegend Verbindungen der Para-, untergeordnet solche der Orthoreihe.

Wird nun Anilin in Anwesenheit von concentrirter Schwefelsäure nitriert, so entsteht neben dem Ortho- und Paranitranilin auch Metanitranilin — um so reichlicher, je mehr Schwefelsäure zugegen ist und bei sehr grossem Säureüberschuss nahezu ausschliesslich¹⁾.

¹⁾ C. A. Collin, Inaugural-Dissertation, S. 46, Zürich 1887.