

Während bei den Complexen mit Methylamin der Werth von n etwas kleiner als 2 ist, ist er bei denen des Aethylamins etwas grösser. Es scheint, dass in letzteren Lösungen analog wie in den Lösungen von Silbersalzen in concentrirterem Ammoniak neben der Verbindung mit zwei Molekülen der Base auch in geringerem Umfange solche mit drei Molekülen Base vorkommen. Die Lösungen der Silbersalze in Methylamin und Aethylamin enthalten also hauptsächlich Moleküle der Formeln $\text{Ag}(\text{CH}_3.\text{NH}_2)_2.X$ und $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_2.X$, wo X den Säurerest vorstellt.

Nach den Löslichkeitsbestimmungen ist

$$D. a : B = \sqrt{k_2} : k_1$$

für Lösungen von Chlorsilber in Methylamin = 0.035, für Lösungen in Aethylamin 0.065. Daraus ergibt sich, da k_2 , das Löslichkeitsproduct des Chlorsilbers, bekannt und gleich $(1.41)^2 10^{-10}$ ist für:

$$k_{\text{CH}_3.\text{NH}_2} = [\text{Ag}].[\text{CH}_3.\text{NH}_2]^2 : [\text{Ag}(\text{CH}_3.\text{NH}_2)_2] = 1.62.10^{-7}$$

$$k_{\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2} = [\text{Ag}].[\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2]^2 : [\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_2] = 4.72.10^{-8}.$$

Euler fand für den ersteren Werth auf anderem Wege durch Messung von elektromotorischen Kräften im Mittel etwa $1.6.10^{-7}$. Die Beständigkeit der Complexe kann durch die reciproken Werthe von k_1 gemessen werden.

Es ist:

$$[\text{Ag}(\text{CH}_3.\text{NH}_2)_2] : ([\text{Ag}].[\text{CH}_3.\text{NH}_2]^2) = 6.2.10^6$$

$$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_2] : ([\text{Ag}].[\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2]^2) = 2.1.10^7.$$

Für den Silber-Ammoniak-Complex $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ ist nach früheren Messungen die Beständigkeitsconstante:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] : ([\text{Ag}].[\text{NH}_3]^2) = 1.4.10^7.$$

Braunschweig, Elektrochemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

665. J. Herzig und J. Pollak: Brasilin aus Brasileïn.

(Eingegangen am 10. November 1903.)

Bei allen bisher für das Brasilin aufgestellten Formeln bildet die Frage nach der Constitution des Brasileïns eine grosse Schwierigkeit, indem sich gegen die einfachste chinoïde Auffassung gewichtige Gründe anführen lassen. Es ist schon oft hervorgehoben worden, dass sich das Brasileïn bis jetzt trotz wiederholter Versuche verschiedener Autoren nie zu Brasilin hat reduciren lassen, und es sei weiterhin daran erinnert, dass wir bei der reducirenden Acetylirung zwei Verbindungen

erhalten konnten, welche sich von den Stoffen $C_{16}H_8(OH)_4$ bzw. $C_{16}H_9O(OH)_3$ ableiten liessen. Acetylbrasilin konnte bei diesen Versuchen nicht beobachtet werden. Mit Rücksicht auf diese Umstände hat W. H. Perkin seine chinoïde Formel von der Möglichkeit der Reduction des Brasileïns zu Brasilin abhängig gemacht und Herzig¹⁾ seinen Standpunkt in ähnlicher Weise präcisirt.

Bei einer reducirenden Acetylrirung zum Behufe der Darstellung des von Herzig und Pollak beschriebenen Triacetylderivates $C_{16}H_9O(O.C_2H_5O)_3$, welche Hr. Galitzenstein in grösserem Maassstab ausgeführt hat, schied sich diese Verbindung beim Umkrystallisiren wie gewöhnlich vorerst aus, und dann kamen bräunliche, amorphe Massen, welche keine Spur von Krystallisation zeigten. Die allerletzte Lauge, welche schon ziemlich hell weingelb geworden war, lieferte beim längeren Stehen eine Ausscheidung von kleinen, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei ca. 140^0 lag. Die ausgeschiedenen amorphen Substanzen wurden dann in wenig Eisessig gelöst und, mit den oben erwähnten Nadeln geimpft, in der Kälte stehen gelassen. Nach einigen Tagen zeigte sich auch hier der Beginn einer Krystallisation, welche dann stärker wurde und schliesslich anscheinend stillstand. Nach dem Absaugen der Krystalle konnten dieselben durch Umkrystallisiren aus Alkohol in das Triacetylderivat $C_{16}H_9O(O.C_2H_5O)_3$ und einen Körper vom Schmp. 140^0 zerlegt werden. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz wurde bei $143-145^0$ gefunden. Ein vergleichender Versuch mit einem Acetylbrasilin zeigte, dass die beiden Substanzen gleichzeitig sich verflüssigen. Der Mischschmelzpunkt lag bei $144-146^0$. Es ist also an der Identität beider Verbindungen kaum zu zweifeln. Die Analyse der bei 100^0 getrockneten Substanz ergab:

0.2549 g Subst.: 0.5927 g CO_2 , 0.1121 g H_2O .

$C_{24}H_{22}O_9$. Ber. C 63.43, H 4.84.

Gef. » 63.41, » 4.88.

Die quantitative Ausbeute ist nicht bedeutend (5.5 g aus 45 g Brasileïn). Mit Rücksicht auf die Art der Darstellung des Brasileïns nach Liebermann und Burg²⁾ halten wir aber eine Verunreinigung des Brasileïns mit Brasilin für höchst unwahrscheinlich. Ausserdem muss man bedenken, dass sich das Acetylbrasilin aus einer sehr verschmierten, stark gefärbten Lösung ausscheidet, sodass sehr wahrscheinlich von demselben noch sehr viel gelöst bleibt. Versuche zur Verbesserung der Ausbeute sollen trotzdem noch weiter unternommen werden.

¹⁾ Chem. Ztg. 1903, 222.

²⁾ Diese Berichte 9, 1886 [1876].

Immerhin ist damit der Haupteinwand gegen die chinoide Formel des Brasileins gefallen, und das abnorme Verhalten des Letzteren bestünde nur darin, dass neben der normalen Reduction noch eine Reihe anderer, complicirter, secundärer Reactionen mit verläuft.

Wir möchten aber schliesslich noch betonen, dass diese Reduction die chinoide Formel zwar wahrscheinlich macht, aber die von uns¹⁾ als eventuell möglich erwähnte indigoähnliche Structur (unter Verdoppelung des Moleküls) nicht derogirt. Die Bestimmung der Molekulargrösse des Brasileins ist also noch heute sehr wünschenswerth, und wir werden daher unsere Versuche in dieser Richtung noch weiter fortsetzen.

Wien, I. chem. Universitäts-Laboratorium.

666. R. Nietzki und Waldemar Zänker:
Ueber ein neues Trinitrochlorbenzol.

(Eingeg. am 2. November 1903; mitgetheilt in der Sitzung am 9. November von Hrn. H. Simonis.)

Durch Nitriren von Chlorbenzol mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat gelangt man bekanntlich zum Dinitrochlorbenzol, Cl:(NO₂)₂^{1 2:4}; erst durch Anwendung eines Gemisches von anhydridhaltiger Schwefelsäure und Salpetersäuremonohydrat lässt sich dieses in das Trinitrochlorbenzol, Cl:(NO₂)₃^{1 2:4:6}, überführen²⁾.

Durch weiteres Nitriren des *m*-Chlornitrobenzols war Laubheimer nur zum Dinitrochlorbenzol, Cl:(NO₂)₂^{1 3:4}, gelangt. Da die weitere Nitriren des Dinitrochlorbenzols erst vor verhältnissmässig kurzer Zeit ausgeführt ist und ihre Entdeckung wohl in engem Zusammenhang mit den Fortschritten steht, welche inzwischen in der Fabrication concentrirter Säuren gemacht wurden, versuchten wir, in das Laubheimer'sche Dinitrochlorbenzol-1.2.4 eine weitere Nitrogruppe einzuführen.

Wir bedienen uns dabei eines Verfahrens, welches dem in oben citirtem Patent der chemischen Fabrik Griesheim beschriebenen analog ist:

40 g Dinitrochlorbenzol-1.3.4 wurden in 80 g gekühlte, rauchende Schwefelsäure von 40 pCt. Anhydridgehalt eingetragen. Nach vollständiger Lösung des Nitrokörpers trägt man das Ganze allmählich

¹⁾ Diese Berichte 36, 400 [1903].

²⁾ D. R.-P. Nr. 78309.