

Ueber einige Gegenstände

aus dem Gebiete der

Organischen Chemie



Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

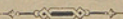
der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

Casimir Wurster

aus Strassburg im Elsass



ZÜRICH

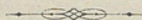
Druck von Orell, Füssli & Co.

1873

Ueber einige Gegenstände

aus dem Gebiete der

Organischen Chemie



Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

CASIMIR WURSTER

aus Strassburg im Elsass



ZÜRICH

Druck von Orell, Füssli & Co.

1873

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. VICTOR MEYER

aus Hochachtung und Dankbarkeit gewidmet

vom

VERFASSER.

Die nachstehend mitgetheilten Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter der Leitung von **Herrn Prof. Dr. Victor Meyer** theils im Laboratorium des k. Polytechnikum's zu *Stuttgart*, theils im analytischen Laboratorium des Eidg. Polytechnikum's in *Zürich* ausgeführt.

Vorläufige Mittheilungen darüber sind in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft veröffentlicht.

I.

Ueber einige

Abkömmlinge des festen Dibrombenzols.

Die Constitution der aromatischen Verbindungen erklärt sich am einfachsten mit Annahme der Kekulé'schen Hypothese, welche über das Verhalten dieser Reihe von Körpern am besten Aufschluss gibt und den That-sachen am gründlichsten Rechnung trägt.

Die Kekulé'sche Theorie gibt auch in eleganter Weise ein Verständniss für die Bildung einzelner aromatischer Körper aus Gliedern der Fettreihe wie diejenige des *Benzols* aus *Acetylen* und des *Mesitylens* aus *Aceton*. Gerade diese Bildungsweisen der aromatischen Substanzen sind wiederum eine der Hauptstützen der genannten Hypothese.

Es ergibt sich aus der Annahme der Bindungen der Atome im *Benzol* nach Kekulé die Gleichwertigkeit der Wasserstoff-Atome, und folgt daraus dass es keine Isomeren Mono und Pentasubstitutionsproducte geben kann.

Es existiren zwar in der chemischen Literatur einzelne Angaben welche dem widersprechen; doch sind diese vereinzelt Fälle nicht bestimmt genug nachgewiesen um als That-sachen anerkannt zu werden, welche die Theorie Kekulé's unwahrscheinlich machen können.

Die Identität der s. g. isomeren *Benzolsulfosäure* von Schmitt¹⁾ mit der gewöhnlichen ist durch V. Meyer & Ascher²⁾

¹⁾ Ann. Chemie u. Pharm. Bd. 120. S. 152.

²⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. 1871. S. 323.

nachgewiesen worden. Die Angaben von Sokoloff¹⁾ über seine drei isomeren *Chlorbenzole* sind zu mangelhaft um berücksichtigt werden zu können, da er nur angibt er habe sie dargestellt, näheres über die Eigenschaften und Analysen nicht sagt.

Eigentlichen Widerspruch erregen bloß noch die zwei isomeren *Pentachlorbenzole* von Jungfleisch & Otto, doch weichen die Angaben dieser beiden Forscher, welche die betreffenden Körper bis jetzt allein erhalten haben, einigermassen von einander ab, und ist es trotz vielen Versuchen anderer Experimentatoren nicht gelungen, die isomere Modification zu erhalten. In neuester Zeit hat Ladenburg²⁾ durch Analysen des Ottoschen isomeren *Pentachlorbenzols* dessen Nichtexistenz nachgewiesen, und wird es möglicher Weise auch noch gelingen, dasjenige von Jungfleisch als nichtexistirend zu erkennen.

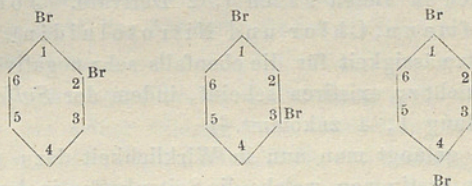
Bisubstitutionsproducte können nach der Theorie immer in drei isomeren Modificationen bestehen. Man kennt auch von vielen Verbindungen alle drei Modificationen, wie die drei isomeren *Dibrombenzole*.

Man unterschied früher diese drei Biderivate des *Benzols*, indem man ihnen die Bezeichnung *Meta*, *Ortho* und *Para* beilegte, je nachdem sie durch ihre Bildungsweise, Verhalten und Umwandlungsproducte in eine dieser Reihen gehörten, doch lässt sich diese Bezeichnungsweise nicht mehr allgemein anwenden, da man bei den *Phenolen* in der *Ortho*- (*Chinon*-) Reihe die benachbarte Stellung der substituirten Kohlenstoffatome annimmt, während bei den andern Biderivaten nachgewiesen ist, dass der ehemals s. g. Orthoreihe die Stellung 1, 3 zukommt.

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. 1870. S. 201.

²⁾ ibid. 1873. S. 32.

V. Meyer schlägt vor, die Substitutionsproducte überhaupt zu bezeichnen, indem man die Kohlenstoffatome angibt, an welchen die Substitution vor sich gegangen ist, und zwar indem man eines der substituirten Kohlenstoffatome mit 1, die folgenden 5 mit den Zahlen 2—6 bezeichnet. Man spricht dann z. B. von einem 1, 2; 1, 3; 1, 4; *Dibrombenzol*, und gibt denselben folgende Formeln:



Die Stellung 1, 6 entspricht der Stellung 1, 2; die 1, 5 der Stellung 1, 3; da es ja gleichgültig ist, welches Kohlenstoffatom man als Ausgangspunkt nimmt, und man die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome im Benzolkern der Betrachtungsweise zu Grunde gelegt hat.

Die Lösung der Frage, an welchem Kohlenstoffatom die Substitution vor sich gegangen ist, besitzt viel Interesse und ist von der grössten Wichtigkeit für die Nomenklatur und systematische Zusammenstellung der zahlreichen isomeren aromatischen Verbindungen.

Schon Kekulé ¹⁾ hat solche Platzbestimmungen angestrebt, er ging von dem Grundsatz aus, dass gleichartige Gruppen sich abstossen. Nach dieser Ansicht würde also beim Bromiren des *Monobrombenzols* ein *Dibrombenzol* entstehen, in welchem die Bromatome die entgegengesetzte Stellung, also die der Plätze 1 und 4 einnehmen. Dass diese Anschauung nicht allgemein gültig ist, zeigt sich am klarsten daraus, dass sich in vielen Fällen zugleich

¹⁾ Kekulé, organische Chemie, Band II., Seite 553.

zwei isomere Bisubstitutionsproducte neben einander bilden. (*Dibrombenzole, Nitrophenole, Phenolsulfosäuren.*)

Die von V. Meyer¹⁾ aufgestellte Ansicht der Anziehung ungleichartiger Gruppen hat sich für einzelne Radicale und in einzelnen Fällen bestätigt, in andern nicht. Es zieht zum Beispiel die Amid-Gruppe im *Benzol*, negative Gruppen wie *Chlor, Jod, Brom* und die Nitrogruppe an und bilden sich in vielen Fällen 1, 2 Derivate. (*Jodanilin* von Hofmann, *Chlor* und *Nitrotoluidin*), während die Gesetzmässigkeit für die ebenfalls sehr negative Gruppe $\text{SO}_3 \text{H}$ nicht zu existiren scheint, indem der *Sulfanilsäure* die Stellung 1, 4 zukommt.²⁾

Wie gelangt man nun in Wirklichkeit dazu, die Stellungen zu bestimmen, welche die Seitenketten in den aromatischen Verbindungen einnehmen?

Graebe lieferte hiezu³⁾ sowohl die Theorie, als auch experimentelles Material zum Ausbau derselben.

Er gab dem *Hydrochinon* die Stellung 1, 2, der leichten Wasserstoffabgabe unter Bildung von *Chinon* Rechnung tragend, und nahm desshalb in demselben die benachbarte Stellung, der Hydroxyl enthaltenden Kohlenstoffatome an, da die andern zwei *Bihydroxyllbenzole, Resorcin* und *Brenzcatechin* diese Eigenschaft der Wasserstoffabgabe nicht zeigen. Allein wir dürfen uns nicht verhehlen, dass durch die Versuche von Barth, Fittig⁴⁾, Salkowsky⁵⁾, die 1, 2 Stellung des *Chinons* einigermassen in Frage gestellt ist, und dass es trotz vielen Versuchen in dieser Richtung bis heute noch nicht gelungen ist, die Stellung des *Chinons* festzustellen.⁶⁾

1) Annalen. Chem. u. Pharm. Bd. 156. S. 265.

2) id. id. Bd. 156. S. 291.

3) id. id. Bd. 149. S. 26.

4) Zeitschrift für Chemie 1871, Seite 181.

5) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. 1872. S. 725.

6) Vergl. auch V. Meyer und Stüber, Annalen. Chem. und Pharm. Bd. 165. S. 161.

Graebe stellte ferner in eine Reihe mit dem *Hydrochinon* die *Phtalsäure*, welcher jedenfalls die Stellung 1, 2 zukommt. Bei dieser kann über die Stellung kein Zweifel obwalten, da sie sich aus dem *Naphtalin* bildet und Graebe ¹⁾ nachgewiesen hat, dass das *Naphtalin* aus zwei *Benzolkernen* besteht, welche durch benachbarte Kohlenstoffatome aneinander gekettet sind; bei der Oxydation wird der eine der Benzolkerne zerstört und müssen daher die Carboxylgruppen in der *Phtalsäure* auch die benachbarte Stellung einnehmen.

Die *Isophtalsäure* besitzt die Stellung 1, 3. Denn das *Mesitylen* hat seiner Bildung nach die Stellung 1, 3, 5, das daraus dargestellte *Dimethylbenzol* die 1, 3 Stellung, und da dieses *Dimethylbenzol* bei der Oxydation *Isophtalsäure* liefert, so muss nun dieser auch die Stellung 1, 3 zukommen.

Es bleibt also für die *Therephthalsäure* nur noch die Stellung 1, 4 übrig, welche *Ladenburg* ²⁾ auch direct aus den Versuchen von *Hübner* und *Petermann* ³⁾ abgeleitet hat.

Nachdem durch *Kekulé* vergebliche Versuche zu einer allgemein gültigen Regel über die Platzeinnahme gemacht, und nachgewiesen worden ist, dass sich bisher keine allgemein gültige Theorie aufstellen lässt, so ist man in jedem einzelnen Fall auf das Experiment angewiesen, und muss man den zu bestimmenden Körper in einen solchen überführen, für welchen mit Sicherheit die Stellung der Seitenketten festgestellt ist. Als Hauptvergleichsobjecte dienen nach obigem besonders die drei *Phtalsäuren*, in welche man die zu untersuchenden Körper zu führen sucht.

¹⁾ Annalen. Chem. u. Pharm. Bd. 149. S. 20.

²⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. 1869. S. 141.

³⁾ Annalen. Chem. u. Pharm. Bd. 156. S. 129.

In dem Bestreben, Regelmässigkeiten auf diesem Gebiete aufzufinden, bestimmte V. Meyer ¹⁾ unter anderm die Stellung des festen *Dibrombenzols* zu 1, 4, durch Ueberführung desselben nach der Fittig'schen Methode in *Terephtalsäure*; das feste *Dibrombenzol* gehört also in die Parareihe. Dasselbe feste *Dibrombenzol* entsteht aber auch nach Griess ²⁾ aus dem *Monobromanilin*, durch Ersetzung der *Amidgruppe* durch *Brom*, doch gehört das angewandte *Monobromanilin* einer andern Reihe an; dies ist entweder eine unerklärliche Thatsache oder ein eclatantes Beispiel molecularer Umlagerung. v. Richter ³⁾ hat diese längst bekannte Thatsache 1871 wieder als neu und von ihm herrührend veröffentlicht

Auf diese verschiedene Bildungsweisen des festen *Dibrombenzols* hin hat Zincke ⁴⁾ die 1, 4 Stellung desselben in Frage gezogen.

Um den Zusammenhang des festen *Dibrombenzols* mit der Parareihe fester zu begründen, stellte ich mir die Aufgabe, dasselbe in das ihm entsprechende *Phenylendiamin* überzuführen, dieses mit einem der *Phenylendiamine* zu identificiren, und so die Frage weiter aufzuklären, wenn nicht zu lösen.

Es ist zwar bekannt, dass die *Mono-* und *Bihalogen-substitutionsproducte* des *Benzols* die Halogengruppe mit grosser Energie festhalten und sie nicht leicht gegen andere Radicale austauschen. Nichtsdestoweniger versuchte ich zuerst zu dem *Phenylendiamin* zu gelangen durch Erhitzen des *Dibrombenzols* mit einer concentrirten Lösung von Ammoniak in Alkohol in zugeschmolzenen Röhren bei 180° bis 250°, aber wie oft ich auch die Versuchsbedingungen

¹⁾ Annalen. Chem. u. Phar. Bd. 156. S. 281.

²⁾ Jahresbericht 1866 S. 454.

³⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. 1871. S. 460.

⁴⁾ ibid. ibid. ibid. ibid. 1872. S. 117.

änderte, es war mir nicht möglich, eins oder zwei der *Brom-Atome* durch die *Amidgruppe* zu ersetzen, immer fand ich die unveränderte Substanz wieder vor, bei Anwendung höherer Temperaturen explodirten die Röhren.

Auf diesem Wege war also zu keinem Ziele zu gelangen und es handelte sich nun darum, Mittel und Wege zu finden, die für sich des doppelten Austauschs nicht fähigen *Brom Atome* durch andere Gruppen zu beeinflussen. Es ist eine schon längst bekannte Thatsache, dass der Eintritt der Nitrogruppe in ein organisches Molekul die gegenseitige Anziehung der Atome darin lockert und diese reactionsfähiger macht. Es lag desshalb der Gedanke nahe, in das *Dibrombenzol* die *Nitrogruppe* einzuführen und so vielleicht die Brom-Atome durch die Amidgruppe ersetzbar zu machen, um so mehr als dieser Weg durch die interessante Beobachtung von Walker und Zincke¹⁾ gezeigt worden ist, nach welcher die *Monobrom-Mononitrobenzole* mit alcoholischem Ammoniak erhitzt in *Nitraniline* übergeführt werden. Es war demnach zu erwarten, dass im *Dibrombenzol*, nachdem die Brom-Atome durch den Eintritt der *Nitrogruppe* in ihrem Zusammenhang mit dem Benzolmolecul gelockert sein würden, dieselben sich ähnlich wie das Brom-Atom des *Monobrom-Mononitrobenzols* verhalten würden und das nitrirte Dibrombenzol bei der Behandlung mit alcoholischem Ammoniak ein nitrirtes *Phenylendiamin* liefern würde, welches dann mit einem der nitrirten Abkömmlinge der *Phenylendiamine* identifizirt werden könnte.

Ich habe diesen Versuch ausgeführt, aber die Annahme der Ersetzbarkeit der beiden Brom-Atome im *Nitrodibrombenzol* hat sich nicht bestätigt, es wird überraschender Weise bloß ein Brom-Atom durch die Amidgruppe ersetzt. Ich bin desshalb nicht zu dem angestrebten Ziele gelangt,

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. 1872. S. 114.

doch sind die erhaltenen Resultate insofern interessant als sie nicht ganz unwichtige theoretische Schlüsse auf die Constitution der Phenylendiamine ziehen lassen.

Einwirkung von Ammoniak auf nitrites festes Dibrombenzol.

Das zur Untersuchung verwandte feste *Dibrombenzol* wurde auf die gewöhnliche Weise erhalten durch Erhitzen von Benzol mit der 6fachen Menge Brom am aufsteigenden Liebig'schen Kühler bis die Farbe des Brom's verschwunden war, was bei starkem Sieden schon nach 10 bis 12 Stunden der Fall ist. Die entweichende *Bromwasserstoffsäure* wurde durch Wasser absorbirt. Der Inhalt des Kolbens wurde zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure mit Kalilauge gewaschen, das aus krystallisirte feste *Dibrombenzol* zur Trennung von dem *Monobrombenzol* und dem gleichzeitig sich bildenden Isomeren flüssigen *Dibrombenzol* mit der Bunsen'schen Pumpe abfiltrirt, zwischen Fliesspapier gut abgepresst und aus Alcohol umkrystallisirt; es zeigte dann den richtigen Schmelzpunkt von 89°. Diese Operationen sind ziemlich beschwerlich, da die unreinen Bromproducte äusserst stechend riechen und zu Thränen reizen. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wird das *Dibrombenzol* leicht sehr rein und schön erhalten.

Zum Nitriren desselben wurde es in kleinen Portionen in das 10—12fache Gewicht rauchende kochende Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,4 eingetragen, es löst sich darin beim Umrühren mit Leichtigkeit auf, ich erhitzte noch einige Minuten bis wenig rothe Dämpfe mehr entwichen; beim Erkalten erstarrt der Inhalt des Gefässes durch das sich ausscheidende Nitroproduct, beim Verdünnen mit

Wasser scheiden sich noch beträchtliche Mengen davon ab. Das Nitroproduct stellt sich dann als krystallinischer, etwas gelb gefärbter Körper dar, welcher sich leicht in Alcohol und Aether löst und bei 84° schmilzt. Er wurde so ohne weitere [Reinigung zur Reaction verwendet. Es stimmen die Eigenschaften ganz mit den von Kekulé¹⁾, Riche und Bérard²⁾ angegebenen überein.

Ich schmolz die Substanz in Portionen von 5 gram. in starke Glasröhren mit sehr concentrirtem alcoholischem Ammoniak ein und musste mehrere Stunden, oft Tage lang auf 180 bis 200 °C. erhitzen, bis die Reaction vollendet war; man erkennt die Beendigung derselben daran, dass die Flüssigkeit eine dunkelgrüne bis schwarze Färbung angenommen hat. Beim Oeffnen der Röhren war nie ein grosser Druck vorhanden, obwohl während des Erhitzens viel Röhren sprangen, besonders bei Anwendung von etwas weiten trat dieser Fall regelmässig ein, was die Arbeit sehr erschwerte; am besten geeignet fand ich Verbrennungsröhren mit engem Lumen, in welchen auch immer die Reaction am schnellsten vollendet war.

Um das Reactionsproduct aus der sehr unerquicklichen schwarzen Flüssigkeit zu gewinnen, versuchte ich verschiedene Methoden. Die beste Ausbeute und das schönste Product erhielt ich, wenn ich die alcoholische Flüssigkeit in rauchende Salzsäure goss, den Inhalt der Röhren noch mit Salzsäure nachspülte und zum Kochen erhitze; es löste sich dann das meiste auf und man erhält eine rothbraune Lösung, die von ungelöster Schmiere abgegossen wird; letztere wurde noch mehrere Male mit Salzsäure ausgekocht, die erkaltete salzsaure Lösung filtrirt und mit Wasser gefällt. Das Rohproduct scheidet sich als voluminöser röthlich gefärbter krytallinischer Niederschlag ab,

¹⁾ Kekulé. Ann. Chemie u. Pharmie, 137 S. 852.

²⁾ Riche und Bérard. Ann. Chemie u. Pharm. 137 S. 167.

er wird durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und mit Wasser ausgewaschen. Zur Reinigung der Substanz löste ich dieselbe in Aether auf, wobei eine Spur Harz zurückbleibt, destillirte den Aether ab, die erhaltenen röthlichen Krusten wurden wieder in wenig Salzsäure gelöst, dann mit Wasser gefällt, es scheidet sich die nun völlig reine Substanz als schöner orangefarbener krystallinischer Niederschlag aus. Nach dem Abfiltriren und Trocknen stellt sie sich unter dem Mikroskop in Form kleiner verfilzter Nadeln dar und besitzt eine gelborange Farbe, die beim Liegen an der Luft röthlich wird.

Ich hielt diesen Körper für ein Nitrophenylendiamin, und war in meinen Erwartungen sehr getäuscht, als ich bei der Prüfung derselben einen beträchtlichen Bromgehalt fand; es konnte, da für die Reinheit der Substanz ihre physikalischen Eigenschaften sprachen, vielleicht blos ein Brom durch die Amidgruppe ersetzt sein. Diese Annahme wurde durch die Analyse des neuen Körpers bestätigt, und ist derselbe also ein *Bromnitroamidobenzol*.

Die Brombestimmung wurde nach der Methode von Carius durch Erhitzen der Substanz mit Silbernitrat und Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. auf ungefähr 250° im zugeschmolzenen Rohre ausgeführt. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde die Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegter blanker Kupferspirale verbrannt, der Stickstoff wurde nach der Methode von Dumas bestimmt.

0,1978 gr. Subst. gaben 0,1595 gr. Ag Br u. 0,0080 gr. Ag
0,3325 gr. Subst. gaben 0,0746 gr. H₂O u. 0,4073 gr. CO₂
0,3067 gr. Subst. gaben 34,8^{cc} feuchtes Stickgas bei 17°⁵
und 745,2^{mm} Druck.

	Berechnet		Gefunden
C ₆	72	33,13	33,45
H ₅	5	2,30	2,49
N ₂	28	12,90	12,87
O ₂	32	— —	— —
Br	80	36,86	37,31
	<hr/>		
	217		

Das *Bromnitroamidobenzol* bildet schöne orange gefärbte verfilzte Nadeln, welche bei 104,5⁰ C. schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren. Die Substanz verflüchtigt sich sichtlich mit den Wasserdämpfen. Sie löst sich in Alcohol und Aether leicht auf, etwas in kaltem, leichter in kochendem Wasser; die Lösungen des Körpers sind alle goldgelb gefärbte Flüssigkeiten. Eigenthümlich ist das Verhalten des Körpers gegen starke Salzsäuren oder Salpetersäure; er löst sich nämlich leicht darin auf, bildet aber damit keine Salze, da er keine basischen Eigenschaften besitzt, und wird aus diesen Lösungen durch Wasser vollständig und unverändert wieder abgeschieden. In verdünnter Salzsäure löst er sich beim Kochen auf, und krystallisirt beim Erkalten in schönen Nadeln heraus, welche indess unveränderte Substanz sind. Auch durch langsames Verdunsten der Lösung des Körpers in concentrirter Salzsäure wurden grössere Krystalle erhalten, welche aber kein durch salpetersaures Silber nachweisbares Chlor enthielten und bei 104,5 °C. schmolzen, also ebenfalls kein salzsaures Salz waren.

Die Lösungen des Körpers und er selbst im feuchten Zustande verändern sich nach einiger Zeit durch Bildung harziger Oxydationsproducte; sehr rasch kann man diese Oxydation bemerken, wenn man einen Fichtenspahn in die salzsaure Lösung des Bromnitranilins taucht, der Spahn wird davon intensiv gelb gefärbt; nachdem er blos eine Minute der Luft ausgesetzt wird, nimmt er eine schön-rothe Färbung an, die nach einiger Zeit braun wird. Diese

Veränderung erleidet der Körper besonders auch in ætherischer Lösung, wo beim Abblasen des Aethers immer rothe Oxydationsproducte sich bilden.

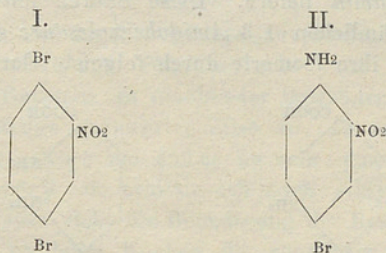
Die kochende wässrige Lösung färbt Wolle und Seide direct ohne Beize schön gelb, die Farbe wird zwar durch Seifen nicht entfernt, ist aber nicht ächtfärbig, da die Zeuge, nachdem sie einige Zeit dem Lichte ausgesetzt sind, eine immer röthere Nuance annehmen; sonderbarer Weise wird beim Aufbewahren der damit gefärbten und ganz gut ausgewaschenen Wolle und Seide in Papier das Papier immer an den Berührungsstellen gelb gefärbt.

Ich versuchte nun durch sehr langes Erhitzen sowohl von *Nitrodibrombenzol* als auch *Bromnitroamidobenzol* mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak auf 200^o C das andere Bromatom auch noch durch die Amidgruppe zu ersetzen; doch reagirte dieses Bromatom unter keinen der versuchten Bedingungen; ich erhielt immer nur das *Bromnitroanilin* mit seinen charakteristischen Eigenschaften; erhitze ich über 200^o C, so verkohlte der Inhalt der Röhren und war dann daraus nichts mehr zu gewinnen.

Es gelang mir also nicht, zu dem gewünschten *Nitrophenylendiamin* zu gelangen, doch schien das erhaltene *Bromnitroamidobenzol* sehr geeignet, in ein *Phenylendiamin* umgewandelt zu werden, durch Amidirung der Nitrogruppe mit Zinn und Salzsäure und Ersetzung des Broms durch Wasserstoff. Die Constitution des Bromnitroamidobenzols, nämlich die relativen Stellungen der Brom-, Nitro- und Amidgruppe lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit aus folgender Betrachtung ableiten:

Da die Constitution des festen *Dibrombenzols* durch Ueberführung desselben in *Terexytol* und *Terephtalsäure* bekannt, nämlich 1,4 ist, so kann das nitrirte Dibrombenzol nur eine einzige Formel erhalten, nämlich die der Stellung

1,2,4 entsprechende wie sie das mit I bezeichnete Schema ausdrückt. Da nun nur das eine der beiden Brom-Atome durch die Amidgruppe ersetzbar ist und diese Ersetzbarkeit nur durch den Eintritt der Nitrogruppe bedingt ist, so darf man annehmen, dass das der Nitrogruppe zunächst liegende Brom-Atom das ersetzbare ist, und ergibt sich hiernach für das *Bromnitroamidobenzol* die mit II bezeichnete Formel.



Nitrites festes Dibrombenzol. Amidonitrobrombenzol

Dem aus dem *Amidonitrobrombenzol* zu erhaltenden *Phenylendiamin* muss hiernach die Stellung 1,2 zukommen.

Die Frage, welche Constitution den drei *Phenylendiaminen* zukommt, erscheint seit den neuern Untersuchungen von Griess in einem neuen Lichte.

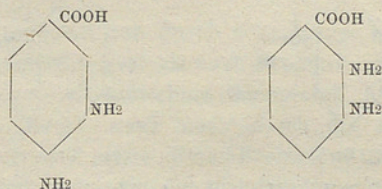
Das *Dinitrobenzol* ist von Körner¹⁾ in *Resorcin* übergeführt worden; es kommt also dem Hofmann'schen aus *Dinitrobenzol* entstehenden *Phenylendiamin* die Stellung 1,4 zu.

Das bei 140⁰ C. schmelzende *Phenylendiamin* liefert bei der Oxydation bedeutend leichter und mehr *Chinon* als das aus *Dinitrobenzol* erhaltene bei 63⁰ schmelzende,

¹⁾ Körner, Ztschr. Ch., 1866, 662.
 Jrelan id., 1869, 164.
 Garrik id., 1869, 540.

man schloss deshalb auf die benachbarte Stellung der Amidgruppen. Dem neuerdings von Peter Griess¹⁾ entdeckten, bei 99° schmelzenden *Phenylendiamin* kommt aber seiner Bildung nach sehr wahrscheinlich diese Stellung 1,2 zu, wie folgende Betrachtung zeigt:

Unter den von Griess dargestellten isomeren *Diamidobenzoesäuren* sind zwei, welche bei der Destillation unter Kohlensäure-Abspaltung dasselbe bei 99° schmelzende *Phenylendiamin* liefern. Diese Säuren leiten sich aber von der nämlichen 1,3 *Amidobenzoesäure* ab; es erklärt sich daher ihre Isomerie durch folgende Formeln:



Hiernach aber würde sich für das Griess'sche bei 99° schmelzende *Phenylendiamin* die Stellung 1,2 ergeben.

Es erschien nun, wie schon vorhin bemerkt, das *Bromnitroamidobenzol* sehr geeignet, diese Frage aufzuklären und somit den Widerspruch zu lösen; da in demselben die Nitro- und die Amidgruppe benachbarte Stellungen einnehmen, so musste dem zu erhaltenden *Phenylendiamin* auch die 1,2 Stellung zukommen und so konnte durch Vergleichung mit den drei *Phenylendiaminen* die Identität mit dem einen derselben nachgewiesen und die Stellung dieses als 1,2 erkannt werden. Ich habe diese Umwandlung ausgeführt und bin so in glatter Weise zu einer neuen Bildungsweise des Griess'schen bei 99° schmelzenden *Phenylendiamin* gelangt.

¹⁾ Berichte d. deutsch. chemisch. Gesellschaft. 1872. S. 201.

Phenylendiamin aus Bromnitroamidobenzol.

Die Ueberführung des *Bromnitroamidobenzols* in *Phenylendiamin* schien allem Anscheine nach leicht auszuführen. Es kostete aber einige Mühe bis ich den Weg gefunden, welcher zum Ziele führte.

Die Reduction der Nitrogruppe zur Amidgruppe geht mittelst Zinn und conc. Salzsäure sehr leicht vor sich; löst man die Substanz in rauchender Salzsäure und setzt die nöthige Menge granulirtes Zinn zu, so erhitzt sich die Masse von selbst; um sicher zu sein, dass alle Substanz umgewandelt sei, erhitzte ich noch einige Minuten zum Kochen; man sieht die Beendigung der Reaction auch leicht daran, ob beim Kochen die condensirten Dämpfe gelblich ölige Tropfen geben durch verflüchtigtes *Bromnitroanilin*. Die Reaction ging so heftig vor sich, dass ich sehr hoffte, dass vielleicht auch gleichzeitig das Brom herausgenommen würde; doch ist dieses Brom-Atom auch gegen Wasserstoff im status nascendi sehr unempfindlich.

Um aus dem Zinndoppelsalz das *Bromphenylendiamin* zu gewinnen, schlug ich zuerst den gewöhnlich befolgten Weg ein, fällte das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus, decantirte, wusch durch Decantation aus, da der Schwefelzinnniederschlag auf dem Filter schwer auszuwaschen ist, und dampfte die erhaltene salzsaure Lösung des Körpers ein. Die Anfangs klare ungefärbte Flüssigkeit färbt sich aber bald roth und wird bei zunehmender Concentration immer dunkler; um möglichst den Zutritt der Luft zu verhindern und die Oxydation zu vermeiden, dampfte ich Alles im Kolben ab unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff; die Färbung war zwar nicht so stark wie vorher, doch sah das Ganze sehr unerquicklich aus.

Bei grosser Concentration schieden sich dunkelroth gefärbte Krystalle ab, welche ich mit Thierkohle behandelte und dann aus der Lösung durch Einleiten von Salzsäure ausfällte und erhielt so das salzsaure Salz aber noch ziemlich roth gefärbt und war es unmöglich, es weiter zu reinigen. Es ist auf diesem Wege die Ausbeute sehr gering und konnte ich so nicht zum Ziele gelangen. Ich schlug nun einen andern Weg ein, welcher mich sehr rasch und leicht zum Ziele führte. Ich zersetzte das Zinndoppelsalz durch überschüssige Soda, schüttelte dann das Ganze einige Male mit Aether aus und destillirte den Aether ab; es hinterblieb als Rückstand eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche nach zweistündigem Stehen über Schwefelsäure zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Die Krystalle lösten sich wenig im Wasser, mit Salzsäure gaben sie die auf dem andern Weg auch erhaltenen, sehr harten Krystalle von salzsaurem Bromphenylendiamin, die aber auch bald sich röthlich färbten, in Wasser leicht löslich, aber unlöslich in concentrirter Salzsäure sind.

Da das *Bromphenylendiamin* für den Augenblick kein weiteres Interesse für mich hatte, so stand ich von der näheren Untersuchung desselben ab und benutzte alles was mir davon zu Gebote stand, zur Ueberführung in Phenylendiamin.

Die Entbromung des *Bromphenylendiamins* geht langsam vor sich, und habe ich verhältnissmässig viel Natriumamalgam gebraucht. Ich verwandte zur Reduction 5procentiges Natriumamalgam, übergoss die Substanz mit Wasser und gab zuerst das doppelte der theoretisch erforderlichen Menge an Amalgam zu, nach einigen Tagen war trotz heftigem oftmaligem Schütteln noch ein Theil der Substanz unverändert; ich erhitzte desshalb nochmals mit der gleichen Menge Amalgam im Wasserbade, nach zwei Tagen war die Umwandlung vollendet; ich goss

die Flüssigkeit vom Quecksilber ab, filtrirte sie, um sie von etwas gebildetem Harze zu trennen und schüttelte die alkalische Flüssigkeit wiederholt mit Aether aus, der Aether hinterliess beim Verdunsten eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure gestellt wurde. Nach einigen Stunden hatten sich glänzende Blättchen abgeschieden; diese wurden durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, etwas mit Wasser abgewaschen und zwischen Filtrirpapier abgepresst, durch öfteres Abpressen wurden dieselben fast völlig weiss erhalten; färbten sich nach einiger Zeit an der Luft aber wieder etwas gelb. Auch die Mutterlauge schied noch bedeutende Mengen der Base ab, doch waren diese Blättchen etwas dunkler gefärbt.

Die Substanz schmolz bei 99° ; in etwas Wasser gelöst und mit Salzsäure zusammengebracht, erstarrte das Ganze zu strahligen Krystallen; es war also kein Zweifel, dass es das Griess'sche *Phenylendiamin* war. Die übrigen Eigenschaften stimmen vollständig mit denen überein, welche der genannte Forscher angibt. Der Schmelzpunkt ist genau 99° , das salzsaure Salz bildet grosse strahlenförmig vereinigte Krystalle von prismatischem Habitus, die concentrirte wässrige Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid und Eisenchlorid die von Griess beschriebenen braunrothen Niederschläge.

Die Verbrennung ergab:

0,2163 gr. Subst. ergaben 0,5236 gr. Kohlensäure und
0,1508 Wasser.

Berechnet für $C_6 H_4 N_2 H_4$	Gefunden
C 66,66	66,02
H 7,41	7,72

Es bestätigen diese Thatsachen die schon aus den Griess'schen Untersuchungen gefolgerte Ansicht, und machen es daher im Verein mit jenen sehr wahrschein-

lich, dass das bei 99⁰ schmelzende *Phenylendiamin* die Amidgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen enthält. Die 1, 2 Stellung des Griess'schen *Phenylendiamins* ist inzwischen auch durch Salkowsky in unzweideutiger Art bestätigt worden¹⁾.

Wenn man auf dieses gestützt auch keine Schlüsse über die Constitution des Chinons selbst ziehen kann, obwohl man geneigt sein möchte, dasselbe aus der Reihe der 1,2 Verbindungen zu streichen, da es aus dem bei 140⁰ schmelzenden *Phenylendiamin* leicht erhalten wird, so darf man sich doch anderseits nicht verhehlen, dass die *Chinonbildung* bei der Oxydation eines Körpers kein untrüglicher Beweis ist, dass derselbe wirklich zur Reihe des *Chinons* gehört. Es liefern ja auch *Monoderivate* des *Benzols*, wie *Anilin* und *Phenol*, bei der Oxydation *Chinon*; auch das aus *Binittrobenzol* entstehende, bei 63⁰ schmelzende 1, 4 *Phenylendiamin* gibt nach der Beobachtung von A. W. Hofmann Spuren von *Chinon*; die *Sulfanilsäure*, obwohl zur Parareihe gehörend, gibt bei der Oxydation auch *Chinon*.

Ich habe das bei 99⁰ schmelzende *Phenylendiamin* mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali oxydirt, aber keinen *Chinongeruch* wahrnehmen können. Diese Thatsachen machten die bisher allgemein angenommene 1,2 Stellung des *Chinons* in nicht geringem Grade zweifelhaft.

¹⁾ Berichte d. d. chem. Ges. V. S. 722.

II.

Zur Kenntniss der nitrirten Verbindungen der Fettreihe.

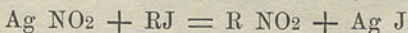
Nachdem die Nitroverbindungen in der aromatischen Reihe so ausführlich untersucht waren, und diese ausser durch ihre einfachen Bildungsweisen, durch die ebenso mannigfaltigen als theoretisch und technisch wichtigen Reductionsproducte und die daraus sich ableitenden grossen Classen neuer Verbindungen das Interesse der Chemiker in hohem Grade in Anspruch genommen, war es schon längst ein tief gefühltes Bedürfniss, auch die entsprechenden Nitroverbindungen der Fettreihe zu erhalten.

Man darf dreist behaupten, dass unsere Kenntnisse in dieser Beziehung bis vor Kurzem fast gleich Null waren, denn dieselben beschränkten sich auf einzelne alleinstehende Individuen, welche nicht einmal alle ausführlich untersucht sind.

Man hat zwar schon häufig aber meist vergeblich versucht, diese Verbindungen darzustellen.

Es ist das Verdienst von V. Meyer, die Wissenschaft mit einer allgemein anwendbaren Methode zur Einführung der Nitrogruppe in organische Körper bereichert zu haben.

V. Meyer führt die Nitrogruppe ein durch salpetrigsaures Silber welches er auf die Jodüre der zu nitrirenden Körper einwirken lässt.

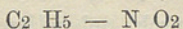


Er gelangte auf diese Weise durch Behandlung von salpetrigsaurem Silber mit Jod-Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Amyl zu den entsprechenden Nitromethan, Aethan, Propan, Isopropan, Pentan.

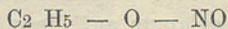
Kolbe hat einige Zeit nach der Publication von V. Meyer eine Bildungsweise des *Nitromethans* veröffentlicht, welche für den angegebenen Fall rasch zum Ziele führt, und daher von Werth ist; ob diese Methode eine allgemeinere Anwendung zulässt ist noch nicht bekannt.

Die bis jetzt dargestellten *Nitroverbindungen* der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe zeigen alle das Verhalten schwacher Säuren, es wird durch den Eintritt der Nitrogruppe ein Wasserstoffatom so beeinflusst, dass es durch Metalle ersetzbar wird. Besonderes Interesse nehmen von den Metallyverbindungen die Natriumsalze in Anspruch, welche auch als Ausgangspunkt zur Darstellung der übrigen Metallverbindungen dienen. Die bis jetzt untersuchten Nitrokohlenwasserstoffe geben alle, mit Ausnahme des *Nitropentans*, mit conc. alcoholischer Natronlauge zusammengebracht, Niederschläge der *Natriumsalze*, welche in Alcohol schwer, in Wasser aber leicht löslich sind. Diese Natriumverbindungen sind insofern von grossem Interesse, als sie der Ausgangspunkt für wichtige synthetische Bildungen zu werden versprechen.

Bei der Einwirkung von *Jodaethyl* auf *salpetrigsaures Silber* entsteht immer neben dem Nitroaethan eine beträchtliche Menge des Salpetrigsäure-Aethers. Dieses Auftreten von zwei chemisch ganz verschiedenen Körpern bei derselben Reaction, ist sehr frappant, denn der eine zeigt sich als wahre Nitroverbindung, er enthält den Stickstoff direct mit dem Kohlenstoff verbunden, und gibt bei der Reduction mit Eisen und Essigsäure Aethylamin, während der andere ein Salpetrigaether ist und den Stickstoff nur durch Vermittlung des Sauerstoffs an dem Kohlenstoff enthält.



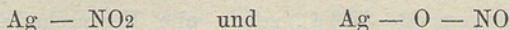
Nitroaethan



Salpetrigsaures Aethyl

wie die Bildung von Ammoniac und Alcohol bei der Reduction beweist.

Die Bildungsweise dieser Körper aus dem salpetrigsauren Silber lässt sich vielleicht erklären, wenn man annimmt dass das salpetrigsaure Silber selbst eine Verbindung ist von zwei Silbersalzmolecülen, welche ähnlich zusammengesetzt sind wie die Körper, welchen sie zur Entstehung dienen, und könnten denselben folgende Formeln zukommen:



Es ist überhaupt eine Eigenthümlichkeit der Silbersalze bei der Einwirkung von Jodüren in einzelnen Fällen nicht die gewöhnlichen Aether, sondern isomere Verbindungen zu bilden, wie z. B. bei der Bildung der *Carbylamine*.

Um diese Eigenthümlichkeit der Silbersalze weiter zu untersuchen, habe ich einige Versuche ausgeführt, welche ich hier mittheilen will.

Einwirkung von Jodaethyl auf salpetersaures Silber.

Giesst man *Jodaethyl* auf *salpetersaures Silber*, so beginnt die Einwirkung ohne äussere Wärmezufuhr; doch zog ich vor, in zugeschmolzenen Röhren zu arbeiten, um sicher zu sein, dass die Reaction vollständig vor sich geht. Ich schmolz aequivalente Mengen von *Jodaethyl* und *salpetersaurem Silber* ein und erhitzte eine Stunde im Luftbade auf 110° C.; nach dem Abkühlen war ein sehr schwacher Druck in der Röhre, Jodsilber hatte sich gebildet. Um das Reactionsproduct von dem Jodsilber zu trennen, verband ich die Röhre mit einem Kühler und destillirte im Sandbade ab. Das Rohproduct roch noch nach Jodäethyl, es wurde mit Chlorecalcium getrocknet, abgegossen und fractionirt.

Bei der ersten Destillation ging ein kleiner Theil unter 75° C über, das Thermometer stieg dann rasch auf 83° und ging alles bis zum letzten Tropfen von 83 — 86° über; als Ueberhitzung der Dämpfe eintrat, zersetzten sie sich unter Detonation.

Die erste Fraction war beinahe reines Jodaethyl, die Fraction von 83 — 86° C. zeigte alle Eigenschaften des gewöhnlichen Salpetersäure-Aethylaethers. Es entsteht also bei der Einwirkung von Jodaethyl auf salpetersaures Silber blos der gewöhnliche Salpetersäure Aethylaether.

Jodaethyl und Rhodansilber.

Ich liess *Jodaethyl* auf *Rhodansilber* einwirken, in der Hoffnung, *Senfoel* zu erhalten, und somit einen neuen Weg zur Darstellung der *Senfoele* zu finden. Die Reaction verläuft eben so schön und glatt ohne Nebenproducte, wie beim salpetersauren Silber und entsteht blos das gewöhnliche *Rhodanaethyl*, aber kein *Senfoel*.

Jodaethyl wirkt in der Kälte nicht auf *Rhodansilber* ein, doch verläuft die Reaction gut beim längern Erhitzen im Wasserbade am aufsteigenden Kühler, schneller in zugeschmolzenen Röhren. Ich schmolz Rhodansilber mit Jodaethyl in starke Glasröhren ein und erhitzte einige Stunden auf 150 bis 200° C.; nach dem Erkalten war in den Röhren nie der mindeste Druck vorhanden, so dass die Capillarspitze nicht in der Flamme aufgeblasen wurde. Um das Product vom Jodsilber zu trennen, schmolz ich an die Röhren einen kleinen Ansatz, verband denselben mit einem Kühler und destillirte auf einem Verbrennungsofen ab, es ging hierbei ein etwas braun gefärbtes, nach Rhodanverbindungen riechendes Oel über, dieses wurde mit Chlorcalcium getrocknet und fractionnirt destil-

lirt. Ein verschwindend kleiner Theil des Ganzen ging unter 140° C. über, das weitere bis auf den letzten Tropfen bei $140,5$ bis 141 , diese Hauptfraction war durch Jod noch etwas braun gefärbt; beim Schütteln mit Ammoniak verschwand die Färbung sogleich und das abgehobene und getrocknete Oel ging vollständig bei 141 — 142° C. über.

Der Geruch, sowie die übrigen Eigenschaften des Körpers waren ganz die des gewöhnlichen *Rhodanaethyls*, blos der Siedepunkt stimmte nicht mit den Angaben überein, da er in den Lehrbüchern zu 146° C. angegeben wird.

Um ein Vergleichungsobject zu haben, stellte ich mir *Rhodanaethyl* dar durch Destillation von *aethylschwefelsaurem Kalk* mit *Rhodanammonium*, in wässriger Lösung. Das abdestillirte Oel wurde vom Wasser geschieden mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt, und ging contant bei 141 — 142° C. über. Barometerstand $739,9$, Wasser kochte unter denselben Verhältnissen bei 99° C.

Dass das Einwirkungsproduct gewöhnliches Rhodanaethyl sei, ist nach dem Gesagten nicht mehr zu bezweifeln.

Hatte sich bei der Reaction *Senfoel* gebildet, so musste sich dasselbe jedenfalls in der verschwindend kleinen niedern Fraction befinden. Um *Senfoel* darin nachzuweisen, wurde dieselbe mit concentrirtem wässrigem *Ammoniak* zusammengebracht und heftig geschüttelt, doch bildete sich keine Spur von *Thiosinamin*; nach einige Tage langem Stehen war das Oel ganz unverändert.

Bei der Einwirkung von *Jodaethyl* auf *Rhodansilber* bildet sich also nur gewöhnliches *Rhodanaethyl*, kein *Senfoel*.

Beim Erhitzen von *Rhodanaethyl* in kleinen Rörhchen tritt immer ein stechender Geruch, dem des *Senfoels* ähnlich, auf; ich versuchte desshalb, ob nicht vielleicht bei höherer Temperatur *Rhodanaethyl* sich in *Senfoel* umsetzt.

Ich erhitzte *Rhodanaethyl* in zugeschmolzenen Röhren auf 280⁰—300⁰, viel höher darf man die Temperatur nicht steigern, da sonst Verkohlung eintritt und die Röhren explodiren. Nach 6stündigem Erhitzen auf 280—300⁰ C. war der Röhreninhalt eine bräunliche sehr bewegliche Flüssigkeit, die fast ganz aus unverändertem *Rhodanathyl* bestand. Sie wurde mit wässrigem *Ammoniak* geschüttelt, es bildete sich kein *Thiosinamin* und war also kein *Senfoel* gebildet worden. *Rhodanaethyl* setzt sich also in der Hitze nicht in *Senfoel* um.

Ueber die Bromverbindungen des Nitroethans.

Die *Brom-* oder *Jodverbindungen* des *Nitroethans* sind von grossem theoretischem Interesse, da es mit Hilfe derselben gelingen könnte, eine grosse Anzahl nitrirter Derivate der Fettreihe darzustellen. Es ist zu erwarten, dass aus dem *Bromnitroethan* durch Behandeln mit Kalilauge das Brom durch die *Hydroxyl-*Gruppe ersetzt wird und man so einen *nitrirten Alcohol* erhalte, oder durch *Ammoniak* ein *nitrirtes Aethylamin*. Es war desshalb von Werth, diese Bromverbindungen darzustellen und zu untersuchen. V. Meyer hat sich schon einige Zeit mit Versuchen derart beschäftigt, doch bot die Reindarstellung der betreffenden Körper Schwierigkeiten.

Brom wirkt leicht auf *Natriumnitroethan* ein und scheidet sich das Reactionsproduct als schweres Oel ab. Eine Lösung von *Nitroethan* in wässriger *Kalilauge* thut aber denselben Dienst und ist vorzuziehen, da man bei der Reindarstellung der *Natriumverbindung* Verlust durch die Löslichkeit derselben in *Alcohol* erleidet.

Zur Darstellung der Bromverbindung wurde *Nitroathan* in ein Stöpselglas gewogen und die äquivalente Menge Kalihydrat, in wenig Wasser gelöst, langsam zum *Nitroathan* gegeben, umgeschüttelt und abgekühlt. Das *Nitroathan* löst sich in der Kalilauge leicht auf. Lässt man in diese Lösung Brom tropfen, so verschwindet im Anfange jeder Tropfen unter Zischen und starker Wärme-Entwicklung; man muss während der ganzen Operation das Glas sorgfältig kühlen. Man gibt so lange Brom zu, als die Farbe des Broms beim Umschütteln noch verschwindet, es scheidet sich hierbei ein schweres Oel ab; dieses wurde abgehoben, mit wenig verdünnter Kalilauge geschüttelt, wobei die Färbung beinahe ganz verschwand, mit wenig Wasser einige Male gewaschen und mit Chlorecalcium getrocknet. Die Washwasser wurden destilirt, mit den ersten Tropfen gingen noch ziemliche Mengen des Bromproductes über.

Man erhält ca. das doppelte des angewandten *Nitroathans* an bromirtem Rohproduct, doch ist dieses ein Gemenge von unangegriffenem *Nitroathan*, *Bromnitroathan* und *Dibromnitroathan*, es siedet von 100 bis 160 °. Um diese Körper von einander zu trennen, bedarf es einer langwierigen systematischen Fractionirung.

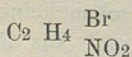
Die Bromirung ist schon keine angenehme Arbeit, das Reinigen der Körper und das Fractionniren aber eine äusserst belästigende. Das Rohproduct riecht nach Chlorpikrin und reizt heftig zu Thränen, beim Destilliren ist die Einwirkung auf die Augen und die Schleimhäute besonders heftig, und erregt starke Kopfschmerzen.

Bei der fractionirten Destillation wurde das Product in zwei Hauptfractionen gespalten, die eine, bei 100—120° C. siedend, ist hauptsächlich unangegriffenes *Nitroathan*, die zweite um 150° siedend wurde bei verschiedenen Versuchen in verschiedenen Temperaturgränzen aufgefangen, nämlich bei: 140—160°, 145—155°, 152—157°; ein

constanter Siedepunkt zeigte sich nirgends. Brombestimmungen von diesen verschiedenen Fractionen ergaben 60,1, 60,0, 60,5 pCt. Brom, während *Monobromnitroæthan* 51,9, *Dibromnitroæthan* 68,66 pCt. Brom verlangt. Es war also die Fraction von 140—160° wahrscheinlich ein Gemenge von *Mono-* und *Dibromnitroæthan*. Durch lang fortgesetzte fractionirte Destillation gelingt es zuletzt, *Monobromnitroæthan* zu erhalten, welchem nur noch Spuren von *Dibromnitroæthan* beigemischt sind; doch lässt sich das *Dibromnitroæthan* durch Fractionirung nicht rein erhalten. Es gibt aber eine andere Methode, welche sehr rasch und schnell zum Ziele führt.

Monobromnitroæthan.

Dasselbe wird aus der bei 140—160° siedenden Fraction durch Destillation abgeschieden; es bildet ein sehr schweres, äusserst stechend riechendes Oel, das bei 145 bis 148° ohne Zersetzung siedet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel



- 0,1370 Substanz gaben bei der Bestimmung nach Dumas 11,4 cc. feuchten Stickstoff; Barometerstand 721,7, Temperatur 16,9.
- 0,1380 Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1448 Kohlensäure und 0,0730 Wasser.
- 0,2143 Substanz gaben bei der Brom-Bestimmung nach Carius 0,2643 Chlorsilber und 0,0011 Silber.
- 0,1908 Substanz gaben 0,2371 Bromsilber und 0,0011 Silber.

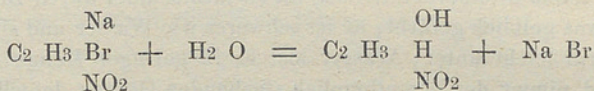
Berechnet		Gefunden
C	15,6	15,76
H	2,9	3,2
N	9,1	9,16
Br.	51,94	52,8 53,18

Wie die Analyse zeigt, ist der Körper fast reines Bromnitroaethan, doch zeigt der etwas zu hohe Bromgehalt, dass demselben immer noch etwas der bromreicheren Verbindung anhaftet, welche völlig zu entfernen nicht gelang.

Das *Monobromnitroaethan* ist farblos oder durch Brom etwas gelblich gefärbt, es ist schwerer wie Wasser und sinkt darin leicht unter; Wasser löst es in geringer Menge auf und nimmt den eigenthümlich stechenden Geruch desselben und einen brennenden Geschmack an. Beim Destilliren der wässerigen Lösung geht das aufgelöste Bromnitroaethan immer mit den ersten Wassertropfen über. Es löst sich leicht in Alcohol und Aether, Kalilauge löst es unter heftiger Erwärmung, doch fängt sogleich die Bildung von Bromkalium an; nach einiger Zeit ist die ganze Masse durch ausgeschiedene Kaliumsalze erstarrt und hat einen eigenthümlichen aldehydartigen Geruch angenommen. Alcoholische Kalilauge und Ammoniak lösen das Bromnitroaethan auch auf und bilden sich krystallinische Kali und Ammoniaksalze, doch sind diese auch in Alcohol ziemlich leicht löslich, so dass ihre Reindarstellung und Trennung von anhaftender Kalilauge nicht gelang.

Aus der Fähigkeit des *Bromnitroaethans*, Salze zu bilden, kann man schliessen, dass dasselbe die Wasserstoff- und die Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatom enthält, und das an diesem noch befindliche Wasserstoffatom das acidificirte und ersetzbare ist. Doch ist die Beständigkeit der Salze keine grosse, da das Brom Atom sogleich auf die Base einwirkt unter Bildung von Brom-Metall; diese Einwirkung fängt schon bei der Bildung der Salze an;

Säuren scheiden aus den Alkali-Salzen das Bromnitroaethan wieder ab, doch ist es durch die eben genannte Zersetzung schon mit andern Körpern gemengt, die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend grün und das abgeschiedene Oel zeigt einen weniger constanten Siedepunkt. Bei der Destillation zersetzen sich die letzten Portionen plötzlich unter Entwicklung weisser Dämpfe und Kohlenabscheidung. Welcher Art die beigemengten Körper sind, konnte noch nicht bestimmt werden, doch dürfte es möglicher Weise *Nitro-Alcohol* sein.

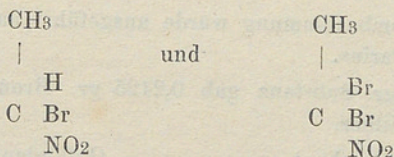


Es lässt sich desshalb auch das *Bromnitroaethan* nicht reinigen durch Lösen in Alcalien und Abscheiden durch Säuren.

Dibromnitroaethan.

Diese Verbindung bildet sich neben dem Monobromnitroaethan bei der Behandlung mit Brom; es gelingt aber nicht durch Destillation sie vollständig von dem *Monobromnitroaethan* zu trennen. Es musste daher nach einem andern Wege gesucht werden, und dieser war angezeigt durch die Betrachtung der Constitution des Körpers.

Das Nitroaethan und Bromnitroaethan sind schwache Säuren, das heisst sie besitzen ein Wasserstoffatom, welches durch Metalle ersetzbar ist; in dem *Dibromnitroaethan* befindet sich wahrscheinlich das zweite Bromatom an demselben Kohlenstoff wie die Nitrogruppe, und man kann die Constitution der beiden Verbindungen durch folgende Formeln ausdrücken:



Man sieht, dass das Dibromaethan, trotzdem es reicher an negativen Gruppen ist, vermuthlich keine sauren Eigenschaften besitzen wird, weil sich kein Wasserstoffatom an dem mit der Nitrogruppe verbundenen Kohlenstoff befindet, und war also zu erwarten, dass das *Dibromnitroethan* keine Metallsalze geben und sich nicht in Alcalien lösen würde. Der Versuch hat diese Verschiedenheit bestätigt. Schüttelt man die höher siedenden Fractionen mit Kalilauge, so löst sich ein grosser Theil (*Monobromverbindung*) unter starker Erhitzung auf; bei Anwendung von concentrirter Lauge erstarrt die ganze Menge zu Krystallen; trotz des besten Kühlens tritt dann auf einmal eine so heftige Reaction ein, dass einmal selbst Explosion des Gefässes stattfand. Die Krystalle lösen sich theilweise auf unter Gelbfärbung der Flüssigkeit. Bei allen diesen Operationen bleibt ein Theil des Oeles ungelöst, welches selbst von conc. Kalilauge nicht angegriffen wird, und in derselben untersinkt. Hebt man dieses Oel ab, wascht es mit Wasser, trocknet es mit Chlorcalcium, so hat man chemisch reines Dibromnitroethan. Es bildet ein schweres, wasserhelles, mit Wasser nicht mischbares Oel von dem nämlichen stechenden Geruch wie die Monobromverbindung, löst sich leicht in Alcohol und Aether auf. In Kalilauge sinkt es unter, bei Anwendung von alkoholischem Kali scheidet sich allmählig Bromkalium ab und man erhält eigenthümlich riechende Zersetzungsprodukte.

Das so gewonnene Dibromnitroethan geht vom ersten bis letzten Tropfen bei 162°—164° (uncorr.) über.

Die Brombestimmung wurde ausgeführt nach der Methode von Carius.

0,1334 gr. Substanz gab 0,2125 gr. Bromsilber und 0,0008 gr. Silber.

Berechnet	Gefunden
Br 68,66	68,21

Das *Dibromnitroaethan* ist zwar nicht von so grosser Bedeutung wie das Monobromproduct, doch ist sein Verhalten gegen Alkalien für die Stellung der NO₂ und Br-Atome im *Bromnitroaethan* von grossem theoretischem Interesse.
