

171. Peter Townsend Austen: Ueber Dinitroparadibrombenzole und deren Derivate.

(Erste Mittheilung.)

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zwei Kilo reinen, krystallisirten, festen Dibrombenzols wurden in Portionen von 250 Grm. vertheilt und jede Portion in eine Mischung von 800 Grm. rauchender Salpetersäure mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Die Mischung wurde dann auf einem Sandbade erwärmt.

Beim Erhitzen tritt eine heftige Reaction ein und ein rothgelbes Oel sammelt sich auf dem Boden der Flasche. Nach dreistündigem Kochen lässt man die Mischung erkalten, um sie alsdann in einem dünnen Strahl in einen grossen Ueberschuss kalten Wassers zu giessen. Das Oel sinkt zu Boden und wird allmählig fest. Das nitrirte Produkt von 500 Grm. Dibrombenzol wird nach Auswaschen der Säuren mit Wasser in etwa ein Kilo Eisessig gelöst und ungefähr 20 Stunden der Ruhe überlassen. Es erfolgte dann eine reichliche Ausscheidung des ersten Dinitroparadibrombenzols (α) durch erhebliche Mengen eines zweiten Isomeren (β) und nur durch Spuren eines dritten (γ) verunreinigt. Durch wiederholter Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff und endlich aus Eisessig wird der α -Körper vollständig rein erhalten. Das Eisessigfiltrat von der ersten Ausscheidung enthält die β - und γ -Isomere und etwas von der α -Verbindung. Die Lösung wird mit einem grossen Ueberschuss von Wasser gefällt. Die gelösten Substanzen scheiden sich in Gestalt eines gelben Oeles aus. Dies wird mittelst eines Scheidetrichters von dem Wasser getrennt und auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockne gebracht, um alsdann in ungefähr $1\frac{1}{4}$ Kilo Schwefelkohlenstoff gelöst zu werden. Beim Stehen scheidet sich gewöhnlich eine kleine Menge der α -Verbindung aus. Der Schwefelkohlenstoff wird dann in Portionen von 200 CC. abdestillirt und die auf einander folgenden Ausscheidungen, welche aus dem β -Isomeren (etwas von dem α -Isomeren und Spuren des γ -Isomeren enthaltend) bestehen, wurden gesammelt. Endlich ist ein Zeitpunkt gekommen, in welchem sich keine Krystalle mehr ausscheiden. Das dicke Oel wird alsdann auf dem Wasserbade getrocknet und drei Tage lang einer Temperatur von -5° ausgesetzt, wobei es von neuem erstarrt. Bei derselben Temperatur wird er nunmehr mit Aether in einem Mörser gerieben und der ätherische Auszug (aus viel γ und β bestehend) mittelst einer Saugpumpe getrennt. Man verdunstet den Aether, erkaltet den Rückstand, digerirt ihn von neuem mit kaltem Aether und setzt diese Behandlung so lange fort, bis der Rückstand sich im Aether vollständig löst. Das zurückgebliebene Oel wird dann noch ein paar Wochen lang einer Temperatur von -5°

bis -10° ausgesetzt. Es scheiden sich dann immer noch kleine Mengen der β -Verbindung aus, welche durch die Saugpumpe getrennt werden. Endlich erstarrt das Oel nicht mehr und scheint alsdann nur sehr unbedeutende Spuren des β -Isomeren zu enthalten.

Alphadinitroparadibrombenzol.

Spuren des β -Isomeren enthaltend krystallisirt das α -Dinitroparadibrombenzol aus Eisessig in schönen, gestreiften, durchsichtigen Nadeln oft von 15 bis 25 Ctm. Länge und 2 bis 3^{mm} Dicke. Ganz rein aber krystallisirt es aus demselben Lösungsmittel in kurzen, compacten, weissen, glänzenden Nadeln, oder kleinen Prismen. Aus Schwefelkohlenstoff ausgeschossen bildet es kleine, harte, weisse Krystalle. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in heissem absoluten Alkohol. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. Schmilzt bei 159° .

Die Formel $C^6 H^2 \left\{ \begin{matrix} Br^2 \\ (NO^2)^2 \end{matrix} \right\}$ entspricht folgenden Werthen:

Theorie.		Versuch.	
		I.	II.
C	22.08	22.04	—
H	0.61	0.69	—
Br	49.08	—	49.74.

Nitroparadibromanilin.

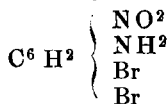
In einer vorläufigen Notiz¹⁾ habe ich angegeben, dass sich das α -Dinitroparadibrombenzol durch Behandlung mit Ammoniak in ein Dinitrobromanilin verwandelt, welches beim Uebergiessen mit Amylnitrit in ein Dinitromonobrombenzol übergehe. Bei dem Wiederholen meiner Versuche mit grössern Quantitäten und reinen Substanzen finde ich aber, dass die Reaction in anderem Sinne verläuft.

Beim Uebergiessen des α -Dinitroparadibrombenzol mit concentrirtem alkoholischen Ammoniak nehmen die Krystalle eine schwache gelbe Farbe an. Nach einem dreistündigen Erwärmen auf 100° im zugeschlossenen Rohr war die Reaction zu Ende. Die erhaltene rothe Lösung wurde mit Wasser gefällt und der entstandene gelbe Niederschlag aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Das Filtrat von dem durch Wasser erzeugten Niederschlage liefert mit Silbernitrat kein Bromsilber.

Stärkekleister und Jodkalium aber beweisen die Gegenwart einer bedeutenden Menge von salpetriger Säure. Die Substanz wurde mehrere Mal aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet orangegelbe bis rothe Nadeln, welche bei 75° schmelzen. Mit Wasserdampf ziemlich flüchtig. In den meisten Lösungsmitteln sehr löslich.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1183.

Die Analyse verschiedener Krystallisationen führte zu der Formel



	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	24.32	24.69	—
H	1.01	1.65	—
Br	54.05	—	54.06

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Amylnitrit auf den Körper und bildet, nicht wie ich früher glaubte ein Dinitromonobrombenzol, sondern das gewöhnliche Mononitroparadibrombenzol. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung stimmt in ihrem Schmelzpunkte und in ihren übrigen Eigenschaften vollständig mit der bekannten Substanz überein.

Es schien mir nicht sehr wahrscheinlich, dass Anilin eine glatte Einwirkung auf das α -Dinitrodibrombenzol üben würde, da die austretende Nitrogruppe sowohl auf das Anilin als auch auf die entstehenden neuen Verbindungen zerlegend wirken musste. Wird das α -Dinitroparadibrombenzol mit Anilin gekocht, so wird die eintretende Reaction alsbald durch eine tiefrothe Färbung angezeigt. Die Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, welche erst ein Oel und nach starkem Umrühren braune Flocken ausschied. Die Substanz war in heissem Alkohol mit tiefrother Farbe löslich. Beim Stehen fiel aus der Lösung ein schmieriges Produkt, welches mir bis jetzt keine bestimmte Verbindung geliefert hat.

Durch die Einwirkung von Natronlauge auf α -Dinitrodibrombenzol entsteht eine Substanz, welche ich für ein Nitrodibromphenol halte, und über welche ich bei einer späteren Gelegenheit berichten werde.

172. Heinrich Struve: Ueber das Vorkommen eines neuen, das Absorptionsspectrum des Blutes zeigenden Körpers im thierischen Organismus.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 25. April.)

Durch die Benützung der osmotischen Erscheinungen ¹⁾ bei Pflanzen- und Thierzellen, hervorgerufen durch die Einwirkung von Aether, und unter gleichzeitiger steter Verfolgung aller Erscheinungen mit Hülfe des Spectralapparates ist es mir geglückt im Verlauf von Analysen verschiedener Fleischsorten einen neuen Körper zu erkennen

¹) Bull. de l'Acad. Imp. de St. Petersburg Tom. XXI, p. 243—252.