

musste, war mir eben so klar, wie Hrn. Demole selbst —, vielmehr daran, dass erst aus dieser Antwort sich unzweideutig ergab, welche Concentration der benutzte Alkohol haben müsse.

Hr. Demole giebt in seiner ersten Mittheilung<sup>1)</sup> allein an, derselbe solle das spec. Gewicht 0.83 haben, und spricht später nur von 80- oder 91procentigem, ohne zu sagen, ob er Volum- oder Gewichtsprocente meint. Nun entspricht aber das spec. Gew. 0.83 genau 91 Volumprocenten, so dass man nothwendig zu der Annahme geführt werden musste, es seien Volumprocente gemeint. Dass Hr. Demole aber 91 Gewichtsprocente, d. h. das spec. Gew. 0.82 vorschreibt, sagt er erst jetzt und nun ist ersichtlich, weshalb ich bei meinen ersten Versuchen ein negatives Resultat erhielt. Eine jetzt mit Alkohol von 91 Gewichtsprocenten ausgeführte Wiederholung der Methode ergab auch Glycol in der von Hrn. Demole angegebenen Quantität, was ich hiedurch mit Vergnügen constatire.

Bonn, Universitätslaboratorium, den 10. Juni 1876.

## 242. Peter Townsend Austen: Ueber Dinitroparadibrombenzole und deren Derivate.

(Zweite Mittheilung.)

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXIX.)

Die Trennung der drei Isomeren habe ich in einer früheren Abhandlung<sup>2)</sup> beschrieben. Die Rückstände von der Trennung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomeren bestehen hauptsächlich aus  $\beta$ -Dinitroparadibrombenzol, welches das Hauptproduct der Nitrirung bildet. Diese Rückstände wurden gesammelt und nach mehreren Krystallisationen aus Schwefelkohlenstoff mehrere Male aus Eisessig umkrystallisirt. Nach sechs Krystallisationen aus Letzterem blieb der Schmelzpunkt constant.

### Betadinitroparadibrombenzol.

Aus einer Schwefelkohlenstofflösung scheidet sich das  $\beta$ -Dinitrodibrombenzol in eigenthümlich gebogenen dicken zugespitzten weissen Nadeln aus. Es ist sehr löslich in den meisten Lösungsmitteln, wie Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Essigäther<sup>3)</sup>, Alkohol u. s. w. Es schmilzt bei 99—100°<sup>4)</sup> zu einer gelblichen Flüssigkeit.

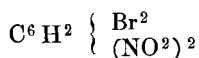
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 173, 117.

<sup>2)</sup> Diese Ber. IX, 621.

<sup>3)</sup> Es ist bemerkenswerth, dass beinahe alle Substanzen, welche sich in Eisessig lösen, auch in Essigäther löslich sind.

<sup>4)</sup> In meiner vorläufigen Notiz habe ich 120° angegeben. Die Substanz war nicht ganz frei von den isomeren Verbindungen. Die Trennung von den letzten Spuren der andern Isomeren ist überhaupt sehr schwierig. Auch ist die grösste

## Die Formel



entspricht folgenden Werthen:

	Theorie.	Versuch.
C	22.08	22.43
H	0.61	1.24

Die Verbindung ist etwas flüchtig. Einathmen der Dämpfe erzeugt eine intensive Entzündung der Schleimhäute. Eine alkoholische Lösung auf die Haut gebracht, verursacht Jucken, Schmerz, Entzündung und nachheriges Abschälen der Haut. Eine kleine Menge mit dem Auge in Berührung, erzeugt einen scharfen Schmerz, welcher mehrere Tage dauert. Auf die empfindlichere Haut des Gesichts gebracht, bewirkt sie einen Schmerz, welcher, nachdem er ein Maximum erreicht hat, plötzlich verschwindet.

## Betadinitroparabromanilin.

Durch achtstündiges Erhitzen des Betadinitroparadibrombenzols mit alkoholischem Ammoniak auf 100° in einer geschlossenen Röhre erhielt ich eine tief rothe Lösung, aus welcher beim Erkalten eine grosse Masse rother Schuppen anschoss. Die Lösung wurde in kaltes Wasser gegossen und der resultirende gelbe Niederschlag in kochendem, Thierkohle enthaltenden absoluten Alkohol aufgelöst, filtrirt und der Ruhe überlassen. Die auf diese Weise erhaltene reine Substanz bildete orange-rothe Schuppen, welche bei 160° <sup>1)</sup> schmolzen.

Die Formel  $\text{C}^6\text{H}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}^2 \\ \text{Br} \\ (\text{NO}^2)^2 \end{array} \right.$  entspricht folgenden Werthen:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	27.4	27.57	—
H	1.52	1.86	—
Br	30.53	—	30.85.

Die Substanz ist leicht löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Beinahe unlöslich in kochendem Wasser, unlöslich in Schwefelkohlenstoff; sie wird nicht angegriffen von kochendem Amylnitrit,

Vorsicht nöthig bei der Bestimmung der Schmelzpunkte, denn die Substanz, welche mir einen Schmelzpunkt von 120° ergab, zeigte denselben unverändert selbst nach vier Krystallisationen aus Eisessig. Nach der ersten Krystallisation aus Alkohol erwies sie sich aber alsbald als ein Gemisch. In ähnlicher Weise habe ich kürzlich ein Körpergemisch unter den Händen gehabt, welches nach sieben Krystallisationen aus Eisessig genau den Schmelzpunkt 195° behielt, während zwei Krystallisationen aus Alkohol genügten, um zu zeigen, dass zwei Drittel des Gemisches aus einer bei 136° schmelzenden Substanz bestanden.

<sup>1)</sup> Es ist bemerkenswerth, dass der Schmelzpunkt dieser Verbindung (160°) beinahe dem des Alphadinitroparadibrombenzols (159°) gleich ist.

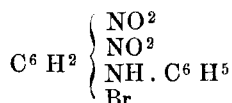
durch Einschliessen bei 100° wird sie sehr leicht zersetzt. Starkes alkoholisches Ammoniak ist bei 200° ohne Einwirkung darauf. Mit alkoholischem Kali gekocht, entwickelt sie Ammoniak scheinbar unter gleichzeitiger Afficirung der Nitrogruppen und allgemeiner Zersetzung.

#### Betadinitroparabromanilidobenzol.

Beim Uebergiessen des  $\beta$ -Dintroparadibrombenzols mit Anilin nahm die Masse eine hübsche rothe Farbe an. Beim Erhitzen trat eine sehr heftige Reaction ein und die Flüssigkeit kochte von selbst. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit einem Ueberschuss verdünnter Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene Oel erstarrte allmählig. Die dunkelviolette Masse wurde mehrere Male mit Wasser ausgewaschen und dann in kochendem, Thierkohle enthaltenden, absoluten Alkohol aufgelöst, filtrirt und der Krystallisation überlassen.

Die Substanz bildet prachtvolle roth-orangefarbige, feine, haarartige Nadeln, welche bei 120° schmelzen, und in heissem Alkohol und Eisessig löslich sind.

Die Analyse führte zu der Formel



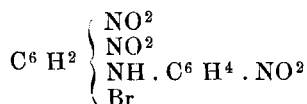
Theorie.		Versuch.	
		I.	II.
C	42.60	42.64	—
H	2.33	2.67	—
Br	23.36	—	23.55

#### Betadinitroparabromdinitroanilidobenzol.

Die vorhergehende Verbindung wurde in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure von +12° eingetragen. Sie löste sich ruhig auf unter schwacher Einwirkung und Verdunkelung der Farbe. Die Lösung wurde in kaltes Wasser eingegossen und das ausgeschiedene hellgelbe Pulver aus kochendem Eisessig umkrystallisirt.

Die Substanz bildet kleine braun-gelbe Schuppen, welche bei 157.5° schmelzen.

Die Formel



verlangt 18.69 Br. Gefunden 18.80.

In kochendem Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, in Alkohol dagegen schwer löslich. Mit Natronlauge erwärmt, geht sie sogleich

in Lösung mit tief blutrother Farbe, und nach einigen Minuten beginnt die Ausscheidung glänzender, rother und grüner dichroitischer Nadeln. Diese Verbindung, worüber ich später berichten werde, halte ich vorläufig für ein Betadinitroparadinitroanilidphenolkali.

**243. E. A. Grete: Xanthogensaures Kalium als Mittel zur quantitativen Bestimmung von Schwefelkohlenstoff, Kupfersalzen und Aetzkalkien bei Gegenwart auch der Alkalicarbonate und Sulfoverbindungen.**

(Eingegangen am 5. Juni, verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

I.

**Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs und der Alkalixanthogenate.**

Bei den von Ph. Zöller und mir angestellten Versuchen über das Verhalten und die Wirksamkeit der Alkalixanthogenate im Boden (cfr. diese Ber. VIII, S. 802 und 955) war es natürlich von höchster Wichtigkeit, die Menge des sich entwickelnden Schwefelkohlenstoffs nach der Düngung eines Bodens mit Xanthogenat genau feststellen zu können. Eine leicht ausführbare, möglichst schnelle Methode zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs glaube ich aus dem Verhalten der Xanthogenate zu Kupferoxydsalzen herleiten zu können und will hier vorläufig die Hauptresultate der Untersuchung kurz anführen, während die zahlreichen Einzelheiten einer längeren Abhandlung vorbehalten bleiben müssen.

Da das Ziel einer raschen Bestimmungsmethode nur sein konnte, den Schwefelkohlenstoff vollständig in feste, leicht bestimmbare Form zu bringen, so lag es nahe, die Xanthogenate, in denen diese Forderung in hervorragender Weise erfüllt ist, für den vorliegenden Zweck einer genauen Prüfung zu unterziehen, zumal schon Vogel die Empfindlichkeit der Reaction zwischen Xanthogenat und Kupfersalzen zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff im Leuchtgase benutzt hatte.

Die Bestimmung des aus der zu untersuchenden Menge Schwefelkohlenstoff auf bekannte Art gebildeten Xanthogenates geschieht mittelst Titirung mit einer  $\frac{1}{30}$  Normallösung von Kupfervitriol, die also in 1 Cc. = 0.0012672 Cu enthält und 0.006404 Gr. Kaliumxanthogenat oder 0.00304 Schwefelkohlenstoff anzeigen würde.

Wenn auch diese grosse Verdünnung der äusserst empfindlichen Reaction wegen zulässig und bei sehr genauen Analysen, besonders gegen Ende der Operation nothwendig erscheint, wird man sich gewöhnlich mit einer  $\frac{1}{20}$  Normallösung (1 Cc. = 0.003168 Cu) begnügen können.