

419. S. Salzmann: Zur Frage über die Constitution der Anilsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor etwa zwei Jahren hat Levy¹⁾ durch Identificirung zweier aus *m*- und *p*-Dichlorbromchinonen dargestellten Chlorbromanilsäuren den Beweis für die Orthostellung der Halogenatome in den Anilsäuren geliefert, zu derselben Ansicht gelangten auch Nietzki und Benckiser²⁾ durch Studium des Tetraoxychinons. Vor Kurzem aber machte Hantzsch³⁾ die überraschende Beobachtung, dass die durch Bromiren von Chinondioxy-*p*-dicarbonsäure erhaltene Säure, in welcher die beiden Bromatome die *p*-Stellung einnehmen, mit der gewöhnlichen Bromanilsäure identisch ist. Zu diesen auffallenden Thatsachen kann ich noch diejenige hinzufügen, dass auch die drittmögliche Bromanilsäure, mit *m*-Stellung der Bromatome, mit der gewöhnlichen Bromanilsäure scheinbar identisch ist.

Es gelang mir nämlich, die Bromanilsäure durch eigenthümlicher-weise bloss oxydirend verlaufende Einwirkung von geschmolzener Pyroschwefelsäure auf symmetrisches Tribromphenol zu gewinnen. Vollständig trockenes Tribromphenol wurde in die sechsfache Menge geschmolzener Pyroschwefelsäure eingetragen und das Gemisch im Oelbade erwärmt; bei 110—115° erfolgte Auflösung unter Schwärzung der Reaktionsmasse und reichlicher Entwicklung von Schwefel- und Schwefligsäureanhydrid. Eine herausgenommene Probe in Wasser gebracht, ertheilte diesem eine purpurrothe Farbe unter Abscheidung eines rothen Niederschlages; beim Stehenlassen der wässerigen Probe schieden sich die dunkelrothen Schuppen der Bromanilsäure aus. Wenn das Kochen der Reaktionsmasse nachgelassen hat und das Erwärmen fortgesetzt wird, so entsteht als Endproduct Bromanil. Um beide Substanzen von einander zu trennen, wird das Reactionsproduct in einer Schale unter Kühlung mit wenig Wasser behandelt, am besten durch Hinüberstreichenlassen eines nicht zu starken Wasserdampfstromes; man bekommt so ein festes Gemisch beider Substanzen, die mittelst warmen Alkohols oder heissen Wassers, in welchen das Bromanil unlöslich ist, getrennt werden. Manchmal gelingt die Trennung auch durch direktes Eintragen der Reaktionsmasse in viel Alkohol, Abfiltriren des Bromanils und nachheriges Eindampfen der alkoholisch-schwefelsauren Lösung; es scheiden sich dann schwarze Krystallmassen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2366.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1838.

³⁾ Diese Berichte XX, 1303.

aus, die von anhaftender Schwefelsäure möglichst befreit und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden können.

Die Eigenschaften der entstandenen Verbindungen stimmen vollständig mit denjenigen der Bromanilsäure resp. des Bromanils überein. Die rothe Substanz löst sich in Alkohol mit gelber Farbe, in Wasser mit purpurrother, aus verdünnten wässerigen Lösungen krystallisirt sie in broncefarbenen Blättchen, aus concentrirten in dunkelrothen Schuppen oder gelblich rothen Nadelbüscheln. Durch Salz- und Schwefelsäure wird sie aus den wässerigen Lösungen unter Entfärbung dieser, in Form röthlicher Blättchen gefällt. Beim Erhitzen sublimirt sie ohne zu schmelzen. Das Kaliumsalz ist in Alkohol unlöslich, aus Wasser krystallisirt es in schönen dunklen prismatischen Nadeln¹⁾; durch doppelte Umsetzung mit anderen Metallsalzen entstehen die von Hantzsch angegebenen Fällungen. Es liess sich überhaupt beim Vergleichen der Substanz mit der aus Bromanil dargestellten Bromanilsäure kein Unterschied wahrnehmen. Eine Brombestimmung ergab 53,51 pCt. Brom; berechnet 53,69 pCt.

Die Bromanilsäure krystallisirt aus Eisessig in gelblichen Nadeln mit 2 Molekülen Krystall-Essigsäure, die an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch entweichen; bei höherer Temperatur krystallisirt sie, sogar unter Eisessig, nur essigsäurefrei.

Die goldgelbe Substanz zeigt ebenfalls alle Eigenschaften des Bromanils; sie ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, löslich in kochendem Eisessig und Essigäther und krystallieirt aus ihnen beim Erkalten in gelben Blättchen, aus Benzol in sehr gut ausgebildeten Krystallen. Sie schmilzt beim Erhitzen und sublimirt. Durch Kalilauge wird sie zu bromanilsaurem Kali aufgelöst. — Eine Brombestimmung ergab 75.6 pCt. Brom, berechnet 75.47 pCt.

Es ist hierdurch festgestellt, dass das symmetrische Tribromphenol durch Pyroschwefelsäure in Bromanilsäure übergeführt wird und der Entstehungsweise nach sollten in dieser die Bromatome die Metastellung einnehmen.

Trotz der angeführten Thatsachen kann die chemische Identität der drei Bromanilsäuren nicht als sicher festgestellt gelten. Dass Uebereinstimmung in physikalischen Eigenschaften bei chemischer Verschiedenheit möglich ist, wird genügend durch das Verhalten der Derivate der α - und β -Thiophencarbonsäuren bewiesen²⁾. Speciell die Anilverbindungen zeigen aber besonders oft diese Eigenthümlichkeit; ich erinnere an die täuschende Aehnlichkeit der Chlor-, Brom- und Chlorbromanile untereinander; ebenso einiger Hydranile und der

¹⁾ Die Kaliumsalze beider Bromanilsäuren krystallisirten mit je vier Molekülen Krystallwasser. Siehe die oben citirte Abhandlung von Hantzsch.

²⁾ V. Meyer, diese Berichte XIX, 628.

Anilsäuren. In derselben Abhandlung, wo Levy die Structur der Anilsäuren aufzuklären versucht, werden zwei chemisch verschiedene Chlorbromhydranile beschrieben, welche (bis auf einen geringen Unterschied in den Schmelzpunkten, — um 3° — der vielleicht auf verschiedenen Reinheitsgrad zurückgeführt werden könnte) völlige physikalische Uebereinstimmung zeigen. Käme nicht die Elementaranalyse zu Hülfe, so wäre es vielleicht unmöglich, irgend welche Verschiedenheit zwischen einigen Anilverbindungen nachzuweisen. Im vorliegenden Falle liesse sich ein directer Beweis für die Identität oder Verschiedenheit der drei Bromanilsäuren nur durch deren Ueberführung in Dihalogenverbindungen von bekannter Structur führen.

Es sind vorläufig Versuche in Angriff genommen, die Bromanilsäuren in Dibromtetrachlorbenzole überzuführen und diese zu vergleichen. Ich beabsichtige auch die Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Trichlorphenol und Pikrinsäure zu untersuchen.

Bern, Universitätslaboratorium.

420. Oscar Jacobsen: Ueber die Reinigung des Schwefelwasserstoffs von Arsenwasserstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock.]
(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wiederholt ist seit einer Reihe von Jahren auf den bedenklichen Fehler hingewiesen worden, welcher bei der Aufsuchung kleiner Mengen Arsens durch einen Arsenwasserstoffgehalt des angewandten Schwefelwasserstoffgases verursacht werden kann. Die Vorschläge, welche die Ausschlussung jenes Fehlers bezwecken, laufen meistens darauf hinaus, dass an Stelle des althergebrachten, billigen und in seiner Anwendung besonders bequemen Schwefeleisens ein anderes Sulfid für die Schwefelwasserstoffentwicklung benutzt werden soll. Nur v. d. Pfordten ¹⁾ hat ein Verfahren zur nachträglichen Reinigung des auf gewöhnliche Weise entwickelten Schwefelwasserstoffs von etwa beigemengtem Arsenwasserstoff angegeben. Er lässt das Gas über käufliches Schwefelkalium leiten, welches während der Operation auf einer zwischen 350 und 360° liegenden Temperatur erhalten werden muss.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2897.