

Niederschlag wurde in Säure gelöst und auf Schwefel geprüft, — jedoch ohne Resultat.

2. Versuch. 0.1153 g des Materials gab, nach Behandlung wie in 1, 0.1756 g reinen schwefelsauren Baryt, entsprechend 20.91 pCt. Schwefel.

Andere Sorten Kupferglanz wurden auf gleiche Weise oxydiert und die Resultate ergaben, dass diese Oxydationsmethode zuverlässig und durchgreifend war.

Der Unterschied, welcher sich beim Vergleichen des zur Zersetzung dieses speciellen Sulfides angewandten Verfahrens mit dem zur Zersetzung anderer Sulfide gebräuchlichen ergiebt, besteht in der Verwendung einer grösseren Quantität Kalihydrat und in dem längeren Einflusse des Oxydationsmittels. Kupferglanz sammelt sich in kleinen Knötchen, wenn er auf das geschmolzene Kali aufgetragen wird, und um diese Knötchen zu trennen und jeden Theil des Erzes zu oxydiren, war es nothwendig, die Oxydationsperiode bis auf vierzig Minuten auszudehnen. In kürzerer Zeit ergab sich keine gründliche Oxydation des Schwefels. Die Zugabe von Eisenoxyd zu feinvertheiltem Kupferglanz verhinderte das Ansammeln in Knötchen nicht, sodass, wie bemerkt, verlängerte Oxydation als einziges Auskunftsmittel angewandt wurde.

Ein Theil des Kupferglanzes, welcher die beiden erwähnten quantitativen Resultate gab, wurde mit Salpetersäure oxydiert. Die vorgefundene Schwefelmenge betrug 21.00 pCt. Die elektrolytischen Resultate stimmen mit diesem genau überein.

Universität von Pennsylvanien, 10. Juni 1891.

#### 475. W. Mac Kerrow: Ueber Bromüberträger.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen; mitgetheilt von Lothar Meyer.)

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die von mir früher veranlassten Untersuchungen über Chlor- und Bromüberträger<sup>1)</sup> hat Hr. W. Mac Kerrow<sup>2)</sup> die Grenzen der Wirksamkeit dieser Stoffe zu bestimmen versucht. Es hat sich dabei die bemerkenswerthe Thatsache ergeben, dass die bei

<sup>1)</sup> B. Aronheim, 1875, diese Berichte VIII, 1400.

A. Page, 1884, Inaug.-Diss. Tübingen; Ann. Chem. Pharm. 225, 196.

A. Scheufelen, 1885, Inaug.-Diss. Tübingen; Ann. Chem. Pharm. 231, 152.

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. Tübingen, 1891.

Gegenwart einer einzigen Nitrogruppe im Benzolringe so ausserordentlich wirksame Unterstützung der Chlorirung und Bromirung durch die Ueberträger gänzlich ausbleibt, sobald zwei oder drei Nitrogruppen sich in demselben Benzolringe befinden. In allen diesen Fällen werden die Nitrogruppen auch bei Gegenwart der Ueberträger eher durch Brom ersetzt als die neben ihnen vorhandenen Wasserstoffatome. Letztere werden also durch die Gegenwart der Nitrogruppen vor dem Angriffe der Salzbilder, trotz der Gegenwart der Ueberträger, geschützt und erst angegriffen, nachdem die Nitrogruppen durch Brom oder Chlor ersetzt sind. Dabei muss allerdings bemerkt werden, dass nur solche Verbindungen untersucht wurden, in welchen die Nitrogruppen zu einander in Metastellung stehen, da das mir von einem grossen Farbwerke freundlichst in Aussicht gestellte Rohmaterial zur Gewinnung von Ortho- und Para-Dinitrobenzol bis jetzt nicht in unsere Hände gelangt ist. Da indessen auch im Meta-Dinitrobenzol Wasserstoffatome in jeder der drei möglichen Stellungen zu den Nitrogruppen vorkommen, so ist es wohl nicht sehr wahrscheinlich, dass seine nicht untersuchten Isomeren ein wesentlich anderes Verhalten zeigen sollten.

Sobald die Nitrogruppen entfernt sind, zeigt sich der Einfluss der Ueberträger in einer rasch weitergehenden Substitution. Während aber, wie Scheufelen<sup>1)</sup> beobachtet hat, auch bei Anwendung von Eisenchlorid und Brom bei 100° nicht übersteigenden Temperaturen der Wasserstoff der aromatischen Substanz mit dem Chlor des Eisenchlorides Chlorwasserstoff bildet und nur durch Brom ersetzt wird, wurde jetzt beobachtet, dass bei höheren Temperaturen (von 180° und mehr) auch ein Theil des Chlors aus dem Eisenchlorid in die organische Verbindung eintreten kann, so dass es in diesen Fällen gerathener ist, Eisenbromid (oder das bequemer zu erhaltende Bromür) als Ueberträger zu benutzen.

Bemerkenswerth ist noch, dass in manchen Versuchen, trotz des vorhandenen Broms, nach Abgiessen oder Abdunsten des letzteren in dem in Wasser löslichen Theile des Rückstandes sich Eisenchlorür (oder -bromür) in nicht unerheblicher Menge nachweisen liess.

Von Einzelheiten aus den angestellten Versuchen mögen hier folgende angeführt werden.

*m*-Dinitrobenzol gab bei 230—235° mit Brom allein ohne Ueberträger neben viel übriger unangegriffener Substanz und dem schon von Kekulé<sup>2)</sup> erhaltenen symmetrischen Tetrabrombenzol auch eine nicht ganz unerhebliche Menge einer in kaltem Alkohol leicht

---

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 137, 169.

löslichen, mit Wasserdampf flüchtigen Stickstoff enthaltenden Substanz, die durch ihr Aussehen und den Schmelzpunkt 56° als *m*-Bromnitrobenzol erkannt wurde. Dieses ist ohne Zweifel das erste Product der Einwirkung des Broms, durch das zunächst eine der beiden Nitrogruppen ersetzt wird. Sobald auch die zweite angegriffen wird, treten gleich noch zwei weitere Bromatome für Wasserstoff ein.

Bei Zusatz von Eisenchlorid und Brom ging die Wirkung weiter. 10 g Dinitrobenzol, 3.1 ccm Brom (= 1 Mol.-Gew.) und ungefähr 2 g Eisenchlorid 14 Stunden auf 180° erhitzt, zeigten nur schwachen Druck. Es war in der mit Wasser gewaschenen Masse viel übriges Dinitrobenzol, das mit heissem Alkohol ausgezogen wurde. Der Rückstand, wiederholt aus Benzol krystallisiert, schmolz noch nicht bei 270°.

0.1892 g Substanz gaben 0.3850 g Bromsilber, entsprechend 0.1638 g Brom.

	Ber. für C <sub>6</sub> Br <sub>6</sub>	Gefunden
Br	86.95	86.60 pCt.

Es war also Perbrombenzol gebildet worden. Die Mutterlauge wurde in diesem Falle nicht weiter untersucht.

Da durch Einwirkung von einem Mol.-Gew. Brom auf 10 g Dinitrobenzol nur wenig Reactionsproduct gebildet worden war, wurde dieselbe Menge Dinitrobenzol mit der für 3 Mol. berechneten Menge Brom und 8—10 g Eisenchlorid zuerst 24 Stunden auf 180—190° und dann noch 15 Stunden auf 220° erhitzt.

Nach dieser Zeit war immer noch viel Brom unverändert geblieben. Das Reactionsproduct wurde durch wiederholtes Waschen mit Wasser von dem Eisenchlorid und dem durch die Reaction gebildeten Eisenchlorür befreit und dann mit heissem Alkohol behandelt, um das unveränderte Dinitrobenzol zu beseitigen. Der Rückstand, bestehend aus weissen Nadeln, denen etwas Eisenoxydoxydul beigemengt war, wurde dann systematisch aus heissem Benzol krystallisiert. Er war chlorhaltig.

Nach etwas langwierigen Krystallisationen liess er sich in drei Bestandtheile zerlegen. Der in Benzol am wenigsten lösliche Theil war Hexabrombenzol, bei 310° noch nicht schmelzend.

0.1518 g Substanz gaben 0.3086 g Bromsilber, entsprechend 0.1313 g Brom.

0.2310 g Bromsilber verloren im Chlorstrom 0.0542 g.

	Ber. für C <sub>6</sub> Br <sub>6</sub>	Gefunden
Br	86.95	86.52 pCt.

Von der etwas leichter löslichen Fraction (Schmp. 294—295°) gaben, nach Carius analysirt,

0.1750 g Substanz 0.3508 g (AgCl + AgBr).

0.2912 g (AgCl + AgBr) verloren im Chlorstrom 0.0602 g.

Die gefundenen Mengen Chlor und Brom stehen nahezu im Verhältniss Cl<sub>1</sub> : Br<sub>5</sub>; doch ist ihre Summe viel zu klein für C<sub>6</sub>Cl<sub>1</sub>Br<sub>5</sub>.

Eine zweite Analyse, in welcher die Röhre 16 Stunden auf 220° erhitzt wurde, gab wieder dasselbe Verhältniss, doch auch noch im Ganzen etwas zu wenig.

0.2304 g Substanz gaben 0.4788 g (Ag Cl + Ag Br).

0.4382 g (Ag Cl + Ag Br) verloren im Chlorstrome 0.0896 g.

Ber. für C <sub>6</sub> Br <sub>5</sub> Cl <sub>1</sub>	Gefunden
Br 78.81	74.47 76.36 pCt.
Cl 6.99	6.30 7.01 »
85.80	80.77 83.37 pCt.

Trotz der nicht ganz stimmenden Zahlen ist es wohl kaum zweifelhaft, dass die Substanz Chlorpentabrombenzol war.

Die dritte, am leichtesten lösliche Fraction (Schmp. 277—279°) lieferte folgende Zahlen:

0.2004 g gaben 0.4462 g (Ag Cl + Ag Br).

0.3736 g (Ag Cl + Ag Br) verloren 0.0642 g.

Ber. für C <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Gefunden
Br 69.10	68.75 pCt.
Cl 15.32	15.10 »
84.42	83.85 pCt.

Diese Analyse stimmt ziemlich befriedigend auf Dichlortetrabrombenzol.

Diese beiden bisher noch nicht dargestellten Chlortrombenzole kry stallisiren in langen, schneeweissen Nadeln und sind dem Hexabrombenzol ganz ähnlich.

In Alkohol sind sie löslich, in heissem Aether sehr schwer, in kochendem Eisessig und Benzol ziemlich leicht löslich.

Auf einem Uhrglas erhitzt, sublimiren sie ohne vorher zu schmelzen. In einem beiderseits zugeschmolzenen Kapillarröhrchen erhitzt, schmilzt das Dichlortetrabrombenzol bei 277—279° und das Chlorpentabrombenzol bei 294—295°. Das Hexabrombenzol schmilzt bekanntlich noch nicht bei 310°. In Benzol ist das Dichlortetrabrombenzol, welches den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt, am leichtesten, das Hexabrombenzol am schwersten löslich.

Da aus diesen Versuchen hervorging, dass bei starkem Erhitzen das Chlor des Eisenchlorides sich an den Substitutionen betheiligt, so erschien es ratsam, mit dem Bromid zu arbeiten.

In einer zugeschmolzenen Röhre wurden 10 g Dinitrobenzol, 5 g Eisenbromür und die für 3 Mol.-Gew. Brom und zur Bildung des Eisenbromides berechnete Menge Brom 20 Stunden auf 180—190° erhitzt.

Nach dieser Zeit hatte sich in das vordere Ende der Röhre eine Menge weisser Nadeln gesetzt, während der übrige Röhreninhalt flüssig war.

Nach dem Oeffnen wurde die Flüssigkeit in ein Becherglas gegossen und das überschüssige Brom durch Erwärmen verjagt. Es blieb eine schwarze, halbfeste Masse zurück, welche, durch Wasser von Eisensalzen befreit, ein gelbes Pulver bildete, das 6.5 g wog.

Durch Krystallisation aus Alkohol wurde neben unverändertem Dinitrobenzol eine bei 40—50° schmelzende, ihrer geringen Menge wegen nicht näher untersuchte Substanz erhalten.

Die in der Röhre gebliebenen Nadeln, mit etwas Wasser gewaschen und aus heissem Benzol krystallisiert, schieden sich wieder in Form von langen, weissen Nadeln aus, welche keinen Stickstoff enthielten und bei 200° noch nicht schmolzen.

Sie bestanden mithin nur aus Hexabrombenzol.

Die Gegenwart des Eisenbromids bewirkt also, dass der Wasserstoff vollständig durch Brom ersetzt wird, jedoch erst, nachdem vorher die Nitrogruppen durch Brom verdrängt wurden.

Symmetrisches Trinitrobenzol, nach der Vorschrift von Hepp<sup>1)</sup> dargestellt, wurde sowohl mit Brom allein als auch mit diesem und Eisenchlorid und -Bromid behandelt.

5.3 g Trinitrobenzol und 12 g (= 3 Mol.) Brom wurden 30 Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 230°—235° erhitzt. Der flüssig gewordene Röhreninhalt blieb, nach dem Verjagen des unveränderten Broms, unter warmem Wasser flüssig, erstarrte aber in kaltem Wasser zu einem gelben, krystallinischen Kuchen. Da der Versuch, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol ein reines Product zu erhalten, keine befriedigenden Ergebnisse lieferte, wurde mit Wasserdampf destillirt und eine weisse, im Kühlrohr erstarrende Substanz erhalten, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 104.5° schmolz.

0.1972 g Substanz gaben 0.2640 g Bromsilber, entsprechend 0.1123 g Brom.

Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> )Br <sub>2</sub>	Gefunden
Br 56.94	56.96 pCt.

Der Schmelzpunkt, sowie die Analyse charakterisiren die Substanz als symmetrisches Dibromnitrobenzol.

Eine kleine Menge ölichen Rückstandes im Destilliergefäß wurde nicht weiter untersucht.

Um, wo möglich, das erste Product der Einwirkung, das bis jetzt noch nicht dargestellte symmetrische Monobromdinitrobenzol zu erhalten, wurden 5.3 g Trinitrobenzol mit 4 g (= 1 Mol.-Gew.) Brom einige Stunden nur auf 200—210° erhitzt. Aus Alkohol wurde zunächst viel Trinitrobenzol und durch Verdunsten der Mutterlauge eine geringe Menge einer bei 60—65° schmelzenden Substanz erhalten, welche nach der Destillation mit Wasserdampf und (der geringen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 345.

Menge wegen) nur einmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 75—76° schmelzende lange Nadeln lieferte.

0.1380 g gaben 0.1156 g Bromsilber, entsprechend 0.0492 g Brom oder 35.65 pCt.

Da die Formel  $C_6H_3(NO_2)_2Br$  nur 32.38 pCt. Brom verlangt, so enthielt die Substanz ohne Zweifel noch etwas Dibromnitrobenzol.

Mit Brom und Eisenbromid gab Trinitrobenzol Hexabrombenzol.

Mit Brom und Eisenchlorid wurde ein bis jetzt unbekanntes Tetrachlordibrombenzol erhalten.

Nach 20 stündigem Erhitzen von 5.3 g Trinitrobenzol mit 12 g Brom und 5—6 g Eisenchlorid auf 230°—235° entwichen beim Oeffnen der Röhre, unter starkem Druck, Ströme von Gasen. In dem vorderen Ende der Röhre war eine Menge weisser Nadeln. Durch Waschen mit Wasser wurde die Reactionsmasse von Eisenchlorid und Eisenchlorür befreit und sah dann, durch beigemischtes Eisenoxydoxydul, dunkel aus. Nach Behandeln mit heissem Alkohol, worin sich eine kleine Menge unveränderten Trinitrobenzols löste, wurde die organische Substanz einige Male aus kochendem Benzol krystallisiert und schied sich in Form von schönen, weissen Nadeln ab, die, in einem zugeschmolzenen Kapillarröhrchen erhitzt, bei 241°—242° schmolzen.

0.1694 g Substanz gaben 0.4242 g ( $AgCl + AgBr$ ). 0.3760 g ( $AgCl + AgBr$ ) verloren im Chlorstrome 0.0356 g.

	Ber. für $C_6Br_2Cl_4$	Gefunden
Br	42.78	42.63
Cl	37.94	37.15 } 79.78 pCt.

Dieses bisher unbekannte Tetrachlordibrombenzol ist in Alkohol unlöslich, in heissem Aether sehr schwer löslich, in kochendem Benzol und Eisessig ziemlich leicht löslich. Auf einem Uhrglas erhitzt, sublimirt es ohne vorher zu schmelzen.

Die Mutterlauge lieferte eine geringe Menge einer etwas niedriger, bei 238°—239°, schmelzenden Substanz, deren Analyse 39.33 pCt. Brom und 40.51 pCt. Chlor ergab. Es war also eine kleine Menge einer chlorreicher Substanz beigemengt, welche den Schmelzpunkt herabdrückte.

Mit  $\alpha$ -Nitronaphthalin und Brom wurden in der Kälte dieselben Erscheinungen beobachtet, die Guareschi<sup>1)</sup> beschrieben hat. Schon bei 100° verharzte die Mischung unter Bildung einer reichlichen Menge Wasser. Die Gegenwart von Eisenchlorid bewirkte keine wesentliche Änderung dieses Verhaltens.

Pikrinsäure gab mit Brom bei Gegenwart oder Abwesenheit von Eisenbromid dasselbe zuerst von Laurent dargestellte *o*-Brom-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 122, 284.

*op*-Dinitrophenol, welches Armstrong<sup>1)</sup> sogar bei Gegenwart von Wasser erhalten hat.

0.1978 g Substanz gaben 0.1406 g Bromsilber, entsprechend 0.0598 g Brom.

Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> BrOH	Gefunden
Br 30.39	30.25 pCt.

Der Schmelzpunkt wurde an beiden Präparaten jedoch zu 116.5° beobachtet, während Koerner ihn zu 118.2° bestimmte.

Der einzige Unterschied, den das Eisensalz bewirkte, war der, dass der Umsatz bei 100° in 12 Stunden vollendet war, mit Brom allein dagegen bei 160—170° erst in 20 Stunden. Bei dieser höheren Temperatur wurde auch eine in Natronlauge unlösliche, aus Eisessig in goldgelben Blättern krystallisirende Substanz erhalten, welche im Capillarröhrchen bei 270° sublimirte, ohne vorher zu schmelzen. Auf einem Uhrglas rasch erhitzt, schmolzen die Krystalle zu einer braunen Flüssigkeit, die aber sofort sublimirte.

Durch die Analyse wurden sie als Tetrabromchinon festgestellt.

0.1800 g Substanz gaben 0.3186 g Bromsilber, entsprechend 0.1356 g Brom.

Ber. für C <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
Br 75.47	75.32 pCt.

Bromdinitrobenzol, Br : NO<sub>2</sub> : NO<sub>2</sub> = 1 : 2 : 4, aus Brombenzol durch Salpetersäure und Schwefelsäure dargestellt, blieb 14 Stunden lang bei 130°—140° mit Brom und Eisenbromid grösstentheils unverändert, während nur ein kleiner Theil in Hexabrombenzol verwandelt wurde.

Pyridin gab mit Brom und Eisenchlorid nur das von A. W. v. Hofmann<sup>2)</sup> auch ohne Zusatz von Eisensalz erhaltene Dibrompyridin. Zur Ergänzung von Hofmann's Vorschrift möge hier nur bemerkt werden, dass bei der Destillation mit Wasserdampf schon mit dem übrig gebliebenen Brom ein nicht ganz unbedeutender Theil des Productes übergeht und nach dem freiwilligen Verdunsten des Broms zurückbleibt.

*m*-Nitrobenzoësäure mit Eisenbromid und 1 Mol.-Gew. Brom 10 Stunden auf 130°—140° erhitzt, gab eine dunkle moosähnliche Masse, in welcher das Brom nicht mehr zu erkennen war. Beim Oeffnen der Röhre jedoch zeigte sich nur geringer Druck und noch viel freies Brom. Der in Alkali lösliche, weitaus überwiegende Theil des Röhreninhalts schied mit Säuren unveränderte Nitrobenzoësäure aus.

Da in den vorhergehenden Versuchen, bei Anwendung von Eisenchlorid als Bromüberträger, immer chlorhaltige Producte entstanden, schien es möglich, dass Eisenchlorid allein auf Dinitrobenzol einwirken könnte. Als nun 10 g Dinitrobenzol und 5—6 g Eisenchlorid

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 650.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 988.

8 Stunden auf  $180^{\circ}$  erhitzt wurden, fand keine Einwirkung statt, während nach kurzer Erhitzung auf  $200^{\circ}$ — $210^{\circ}$  die Röhre mit grosser Heftigkeit explodirte. Es wurden daher einige Versuche in offenen Gefässen angestellt. In einer an einem Ende zugeschmolzenen Glassröhre, die gut getrocknet und an einigen Stellen etwas verjüngt war, wurden 4 g Dinitrobenzol und ca. 8—10 g Eisenchlorid langsam erwärmt. Nachdem die Mischung auf  $210^{\circ}$  erhitzt war, fing eine Gasentwicklung an, welche bei  $230^{\circ}$  sehr heftig wurde.

Die Gase wurden über Wasser aufgefangen. Ueber denselben sammelten sich Kohlensäure und Stickstoff, während in dem Wasser Chlorwasserstoff und Chlor leicht nachgewiesen wurden. Der Rückstand in der Röhre bestand aus Kohlenstoff, Eisenchlorid, Eisenchlorür und Eisenoxyden. Eine winzige Menge gelber Blättchen hatte sich in dem kalten Theile der Röhre abgesetzt. Um zu sehen, ob nicht vielleicht intermediäre Produkte erhalten werden könnten, wurde zu erhitztem Dinitrobenzol in einem Kolben mittelst passender Einrichtung, in kleinen Portionen Eisenchlorid hinzugefügt, bis die Gasentwicklung nach neuem Zusatz nur schwach zunahm.

Kohlensäure wurde aber auch hier gleich von Anfang an entwickelt, doch weniger Chlorwasserstoff als im vorigen Versuche. Die nach dem Verdrängen der Luft über Wasser aufgesammelten Gase, mittelst der Hempel'schen Apparate untersucht, enthielten keinen Sauerstoff und gaben 43 pCt. Kohlensäure an Kali ab; der Rest war Stickstoff.

Der verkohlte Rückstand im Kolben wurde mit Wasser und dann mit Salzsäure von den Eisenverbindungen befreit; gab dann aber weder an Alkohol noch an Aether etwas ab.

Es hatte also eine vollständige Zerstörung der organischen Substanz stattgefunden, bei der sich sowohl der Sauerstoff der Nitrogruppen wie das Chlor des Eisenchlorides betheiligt, und zwar bei einer Temperatur von  $210^{\circ}$ — $230^{\circ}$ , bei welcher, falls zugleich Brom zugegen gewesen wäre, eine regelrechte Substitution desselben für die Nitrogruppen und nachher auch für Wasserstoff eingetreten sein würde. Durch die Gegenwart des Broms wird also die Wirkung des Eisenchlorids auf das mehrfach nitrierte Benzol sehr wesentlich verändert.

Obwohl durch diese und frühere Versuche die eigenthümliche Wirkung der Halogenüberträger noch nicht völlig aufgeklärt ist, haben wir doch einige Einblicke in dieselbe gewonnen.

Es sind wesentlich zwei Wirkungsweisen zu unterscheiden: die Erleichterung der Substitution von Halogen für Wasserstoff und für Nitrogruppen. Erstere kommt bei den Kohlenwasserstoffen und einigen einfach nitirten Abkömmlingen derselben zur Geltung. Die Erleichterung kommt hier, wie die Beobachtungen Scheufelen's ergeben, dadurch zu Stande, dass das Halogen des Ueberträgers mit dem

Wasserstoff der aromatischen Substanz sich vereinigt und beide durch je ein Atom des freien Halogenes ersetzt werden. Diese Wirkung ist stark genug, um den Schutz, den eine Nitrogruppe im Mononitrobenzol dem Wasserstoffe gegen Ersatz durch Halogen gewährt, zu überwinden. Sie reicht aber nicht mehr aus, wenn zwei Nitrogruppen oder auch (wie wir nach dem Versuch mit Nitrobenzoësäure annehmen dürfen) eine Nitro- neben einer Carboxylgruppe ihre schützende Hand über den Wasserstoff breiten.

Hier aber kommt, bei gewissen Stoffen wenigstens, die zweite Art der Erleichterung der Substitution zu Stande, indem bei Gegenwart des Ueberträgers die Nitrogruppen leichter durch Halogen ersetzt werden als durch dieses allein. Nach den Versuchen mit Eisenchlorid und Dinitrobenzol zu schliessen, beruht hier die Erleichterung wahrscheinlich darauf, dass der Sauerstoff der Nitrogruppe an das Eisen geht, der Stickstoff ausgetrieben und durch das Halogen des Ueberträgers oder vielleicht auch durch das freie ersetzt wird. Dieser Vorgang ist aber ohne Zweifel verwickelter als der schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur vor sich gehende Ersatz des Wasserstoffes neben einer unversehrt bleibenden Nitrogruppe.

Tübingen, den 25. September 1891.

#### 476. O. Loew: Ueber das Verhalten des Azoimids zu lebenden Organismen.

(Eingegangen am 1. Oktober; mitgetheilt von Herrn H. Pinner.)

Die von Th. Curtius im vergangenen Jahre entdeckte und durch dessen mühe- und gefahrvolle Arbeiten genauer bekannt gewordene

Stickstoffwasserstoffsäure, oder das Azoimid  $\text{N} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{H} \end{array} \text{NH}$  ist nicht nur von

hoher chemischer Bedeutung, sondern erweckt auch das physiologische Interesse. Können die Salze dieser merkwürdigen Säure ähnlich wie Nitrate oder Nitrite als Stickstoffquelle für die Ernährung resp. Eiweissbildung von Pflanzenzellen benutzt werden? Wenn nicht, sind jene Salze indifferent oder Gifte? Wenn sie aber als giftig sich erweisen — wo ist der Grund hierfür zu suchen?

Da ich durch die grosse Güte des Herrn Professor Curtius, dem ich hiermit zugleich meinen herzlichsten Dank ausdrücken möchte, im Besitz von etwas Natriumazoimid gelangte, beschloss ich, die angedeuteten Fragen in Angriff zu nehmen.