

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Tribrombenzols. Dasselbe sublimirt schon im Wasserbade langsam in weissen, der sublimirten Benzoesäure ähnlichen, breiten Nadeln. Das bisher einzig bekannte Tribrombenzol schmilzt bekanntlich bei  $44^{\circ}$  C. und ist demnach von dem von mir erhaltenen Körner durchaus verschieden.

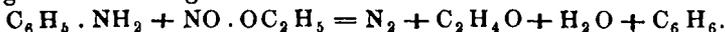
Was die Stellung der Bromatome in dem neuen Tribrombenzol anbetrifft, so bleibt die Wahl nur zwischen den Formeln 1, 2, 3 und 1, 3, 5; denn da das bisher bekannte, bei  $44^{\circ}$  C. schmelzende Tribrombenzol durch Bromirung des festen (bei  $89^{\circ}$  C. schmelzenden) Dibrombenzols entsteht und dieses nach den Versuchen von V. Meyer\*) der Terephtalsäure entspricht und also der 1, 4 Reihe angehört, so kommt jenem die Formel 1, 2, 4 zu (das ist die des Pseudocumols), und der von mir erhaltene Körper kann daher nur dem Mesitylen oder dem bisher unbekanntem 1, 2, 3 Trimethylbenzol entsprechen.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, Dec. 1871.

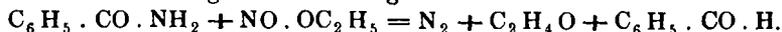
### 280. Victor Meyer und O. Stüber: Notiz über die Einwirkung des Salpetrigsäure-Aethers auf Benzamid.

(Eingegangen am 11. Decbr.)

Durch Eintragen der aromatischen Amine in mit salpetriger Säure behandelten Alkohol, also eine alkoholische Lösung von Salpetrigsäure-Aether, wird bekanntlich die  $\text{NH}_2$  Gruppe direkt durch Wasserstoff ersetzt; dieser Vorgang entspricht, beispielsweise beim Anilin, der folgenden Gleichung:



Die Leichtigkeit und Präcision, mit welcher diese Reaction sich vollzieht, liess uns hoffen, auf dieselbe einen einfachen Uebergang von den Säuren zu den Aldehyden basiren zu können, indem man die Säuren zunächst in Amide überführt und die Amidgruppe der letzteren durch Wasserstoff ersetzt. Offenbar war, eine analoge Einwirkung des Salpetrigsäureäthers auf die  $\text{NH}_2$  Gruppe der Säureamide vorausgesetzt, bei der Einwirkung desselben auf Benzamid, die Bildung von Bittermandelöl nach folgender Gleichung zu erwarten:



Diese Voraussetzung ist indessen durch den Versuch nicht bestätigt worden, die Reaction nimmt vielmehr einen ganz andern, nicht uninteressanten Verlauf; es tritt nämlich in diesem Falle eine Oxydation der Oxäthylgruppe zu Aldehyd nicht ein, sondern dieselbe tritt unverändert als  $\text{OC}_2\text{H}_5$  an Stelle des  $\text{NH}_2$  in das Molekül des Benzamids ein.

\*) Ann. Chem. Pharm. 156, S. 281.

Trägt man reines Benzamid in absoluten Alkohol, der mit gut getrockneter salpetriger Säure nahezu gesättigt ist, ein, so reagiren dieselben äusserst träge unter gelinder Gasentwicklung. Erhitzt man aber die Mischung im zugeschmolzenen Rohr auf ca.  $120^{\circ}$  C., so ist die Reaction nach kurzer Zeit vollendet. Beim Oeffnen des Rohrs entweichen Ströme von Stickstoff und der Röhreninhalt bildet eine klare, etwas gebräunte Flüssigkeit. Giesst man dieselbe in Wasser, so scheidet sich in reichlicher Menge ein Oel von dem angenehmen Geruche des Benzoëthers ab, welches gewaschen, getrocknet und destillirt wird. Man erhält so ein wasserhelles, farbloses Liquidum von starkem Lichtbrechungsvermögen, welches bei  $209-210^{\circ}$  C. siedet und alle Eigenschaften des benzoësauren Aethyls besitzt. Kalt gehaltene Salpeterschwefelsäure führte dasselbe mit Leichtigkeit in Nitrobenzoëther über, den wir aus Alkohol in den bekannten, stark glänzenden durchsichtigen Blättern erhielten, die bei  $40,5^{\circ}$  C. schmolzen.

Es entsteht somit bei Einwirkung von Salpétrigäther auf Benzamid neben Stickstoff Benzoëther und die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{NO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5.$$

Während also die  $\text{NH}_2$  Gruppe im Anilin und im Benzamid durch Salpétrigsäurehydrat in ganz gleicher Weise verändert, nämlich durch OH ersetzt wird, zeigt sie ein durchaus verschiedenes Verhalten gegen Salpétrigsäureäther, je nachdem sie an  $\text{C}_6\text{H}_5$  oder an  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$  gebunden ist.

Interessant erscheint die Anstellung des entsprechenden Versuches beim Pikramid, da dies einerseits ein trinitrirtes Anilin ist, während es andererseits die Eigenschaften eines Säureamids zeigt. Wir sind mit der Anstellung dieses Versuches beschäftigt.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, Dec. 1871.

### 281. Victor Meyer und L. Dulk: Ueber Chloral.

(Eingegangen am 11. Decbr.)

Der Eine von uns\*) hat vor längerer Zeit die Einwirkung des Chloracethyls auf Chloralhydrat untersucht, um Material zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob das Chloralhydrat ein 2 atomiger Alkohol von der Formel  $\text{CCl}_3 - \text{CH} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$  also Trichloräthylidenglycol, oder eine Krystallwasserbindung des Chlorals,  $\text{CCl}_3 - \text{COH} + \text{H}_2\text{O}$

\*) Diese Berichte III. S. 445.