

In der Benzolreihe kann theilweise als Bestätigung dieser Regelmässigkeiten die Untersuchung Post's, (Berichte ch. Gesell. 7, 331) dienen.

Um diese Voraussetzung zu bestätigen, nahm ich die drei Dibrombenzole von Couper, Riess, und Meyer und Stüber und erhitzte sie bis 250° in zugeschmolzenen Röhren mit 2 Aeq. Brom und einer geringen Menge Wasser. Die Röhren zeigten beim Oeffnen keinen Druck. Der Inhalt wurde fractionirt und die höher als 245° übergehende Portion aufgefangen. Die isomere Verbindung Meyer's erstarrte anfangs bei 20° nicht, aber bei längerem Stehen erhielt man eine feste Masse, die bei 44° schmolz und aus Tribrombenzol bestand. Die von diesen Krystallen abgepresste Flüssigkeit erstarrte auch wieder und gab dieselben Krystalle. Ganz dieselbe Verbindung erhielt ich aus der isomeren Verbindung Couper's (Kekulé, Annal. Ch. Ph. 7, 172) und Riess. Wenn man einen Ueberschuss von Brom nimmt, so bilden sich auch höher gebromte Produkte, von denen man aber sehr leicht das Tribrombenzol abscheiden kann, indem man es aus Alkohol umkrystallisirt, da es darin leicht löslich ist.

Wenn überhaupt drei Gruppen den Wasserstoff des Benzols ersetzen, so erhält man dasselbe Substitutionsprodukt. Das Bibromphenol (Mayer, Annal. Ch. Ph. 7, 172) giebt mit Bromphosphor eben dasselbe Tribrombenzol, das bei 44° schmilzt. Das Dibromanilin (Griess) giebt gleichfalls Tribrombenzol (44°).

Es scheint mir, dass man ein solches Streben für eine bestimmte Lage nur dadurch erklären kann, dass die Verbindungen des Typus 1:3:4 (oder 1:2:4) in sich alle drei Reihen der Derivate einschliessen 1:2 — 1:3 und 1:4, was nicht der Fall ist bei irgend einer anderen Lage mit drei Gruppen.

302a. E. Wroblevsky: Ueber die Zersetzung einiger Diazoverbindungen durch Wasser.

Früher habe ich schon mitgetheilt (Ann. Ch. Ph. 168, 147), dass die Diazoverbindungen einiger substituirtes Toluole beim Zersetzen mit Wasser nicht Oxytoluole liefern, sondern substituirte Kohlenwasserstoffe. Ich stellte Dibromanilin dar, durch Bromiren des Acetanilids, zu welchem Zwecke ich Bromwasser auf in Wasser suspendirtes Acetanilid brachte. Das Bromiren ging gut vor sich, wie auch wohl bei Remmer (Berichte ch. Ges. 7, 346), der eine gleichmässige Wirkung des Bromes erreichte als Meyer (Ann. Ch. Ph. 166, 161). Man erhält sehr wenig Theer, obgleich 100 Grm. Acetanilid auf ein Mal verbraucht wurden. — Das feste Dibromanilin

wurde in das salpetersaure Salz verwandelt und drei Mal aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt. Ein solches Dibromanilin wurde in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt und letztere gab bei der Zerlegung mit Wasser keine Spur Phenol. Die Ausbeute ist hier dieselbe, wie wenn man die Diazoverbindung mit Alkohol zersetzt. Das mittelst Wasser erhaltene Dibrombenzol ist den Eigenschaften nach ganz identisch mit dem von Meyer und Stüber beschriebenen. — Das Dibromanilin aus dem festen Dibrombenzol giebt nur Phenol, das nicht mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt. — Ich habe es bis jetzt noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten können. — Ich glaube nicht, dass im ersten Falle die geringe Menge von Alkohol, die bei der Reinigung der Diazoverbindung zurückbleibt, einen Einfluss haben kann, da sonst doch wenigstens eine Spur Phenol erhalten werden müsste. — Jedenfalls will ich meine Versuche mit ganz trockenen Diazosalz wiederholen. Dasselbe erhielt ich aus gechlortem Paratoluidin. Hier bildet sich Metachlortoluol, das beim Oxydiren eine bei 153° schmelzende Säure giebt, und beim Nitriren Chlornitrotoluol vom Siedep. 249° , spec. Gew. $20^{\circ} = 1.300$, und selbst bei -20° nicht krystallisirt. Dies ist wahrscheinlich ein Gemisch zweier isomeren Verbindungen. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf gechlortes Toluidin verlief die Reaction zufälligerweise ziemlich stürmisch und daher erhielt ich ausser Chlortoluol eine geringe Menge eines Körpers, der sehr gut krystallisirte und bei 82.5 schmolz. Dieser Körper enthält viel Stickstoff, giebt gute Salze, die aber sehr wenig Base enthalten. Ueber die Zusammensetzung dieses Körpers werde ich später berichten.

Es scheint mir, dass eine bestimmte gegenseitige Lage der substituierenden Gruppen und Elemente einen Einfluss auf die Veränderung des Ganges der Reaction hat.

Als bestes Beispiel des gegenseitigen Einflusses nicht direct verbundener Elemente kann die Nichtoxydirbarkeit der Derivate des Toluols, die der Salicylreihe angehören, dienen.

Ich glaube, dass das Schema Kekulé's nicht die Nichtoxydirbarkeit dieser Reihe erklären kann, wenn die Ansichten V. Meyer's falsch wären, weil nur nach diesen die Derivate die Structur 1:2 haben und die Nähe des Haloïdes an das Methyl die Oxydation verhindert. Das stimmt vollständig damit überein, dass je mehr Haloïde im Toluol sind, desto schwerer die Oxydation vor sich geht. Es wäre sehr sonderbar, wenn sich die Verbindungen oxydirten, welche die Haloïde neben einander (1, 2) oder in grösster Entfernung (1, 4) vom Methyl enthalten.