

Schluss, dass es wesentlich von der Stellung der Halogenatome abhängt, ob CNH addirt wird oder nicht. Die vorübergehenden Untersuchungen lassen nun bei den Benzolderivaten eine bestimmte Regelmässigkeit in dieser Beziehung deutlich hervortreten. Es dürfte angezeigt sein, derartigen Additionsreactionen in Zukunft grössere Berücksichtigung zu schenken, und könnten manche anormal verlaufende Reactionen hierdurch Erklärung finden.

Durch die gegebene Erklärung der Einwirkung von Cyankalium auf Halogennitrobenzole glaube ich die letzten Einwände, welche sich noch gegen die neueren Ortsbestimmungen in der Benzolreihe erheben konnten, beseitigt zu haben, und gereicht es mir zur Befriedigung, mich den neueren Resultaten ganz anschliessen zu können.

---

#### 412. V. v. Richter: Ueber einige Substitutionsprodukte des Benzols.

(Eingegangen am 5. Novbr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zu den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Untersuchungen hatte ich Veranlassung verschiedene substituirte Benzole darzustellen, und dürften einige auf dieselben bezügliche Beobachtungen, welche frühere Angaben theils bestätigen, theils ergänzen, Erwähnung verdienen.

1) (1,3)-Dibrombenzol. Dasselbe wird gewöhnlich aus Dibromacetanilin dargestellt, welches durch Einwirkung von Bromwasser auf Acetanilin entsteht. Lässt man Bromdämpfe durch in Wasser suspendirtes oder in concentrirter Essigsäure theilweise gelöstes Acetanilin streichen, so wird ein Molekül Brom sehr rasch verschluckt. Die weitere Absorbtion von Brom findet jedoch nur sehr langsam statt; auch nach längerem Stehen ist viel freies Brom vorhanden. Beim Erwärmen wird durch die gebildete Bromwasserstoffsäure Acetanilin (oder das Monobromprodukt) verseift und es entsteht sehr viel Tribromanilin. Die Ausbeute an Dibromanilin ist nur sehr gering. Ich habe es zweckmässiger gefunden das (1, 3) Dibrombenzol aus (1, 3) Bromnitrobenzol darzustellen; letzteres erhält man aus gew. Dinitrobenzol oder nach Wurster aus Nitrobromacetanilin. Die Ueberführung von (1, 3) Bromnitrobenzol in (1, 3) Dibrombenzol ist von Wurster und Grube beschrieben und wurde auch von mir vor längerer Zeit ausgeführt. Zu den Angaben der letzteren habe ich folgendes hinzuzufügen. Fügt man zu der salpetersauren Diazoverbindung Bromwasser bei gewöhnlicher Temperatur, so fällt das Perbromid als Oel aus, welches später erstarrt. Durch Kochen desselben mit Alkohol erhält man grösstentheils Dibrombenzol, welches man durch Destillation reinigt. Fügt man aber Bromwasser zu der mit Eis gekühlten Diazoverbindung, so

scheidet sich das Perbromid in gelben Flocken aus, die bei weiterem Zusatz von Brom roth und krystallinisch werden. Zersetzt man das so erhaltene Perbromid mit Alkohol, so erhält man fast ausschliesslich festes Tribrombenzol  $C_6H_3Br_3$ . Es wird also die Bromdiazoverbindung in ähnlicher Weise durch Bromwasser weiter bromirt wie Bromanilin; scheidet sich dagegen das Perbromid flüssig aus, so entzieht es sich grösstentheils der weiteren Bromirung. Beim Nitriren von (1, 3) Brombenzol entstehen nach Körner (*Gazz. chim.* 1874, 336) zwei Mononitroprodukte; das eine, in vorherrschender Menge entstehende schmilzt bei  $61^{\circ}.6$  und enthält die Nitrogruppe in 4 (= 6); das andere mit der Stellung der Nitrogruppe in 2 schmilzt bei  $82^{\circ}$ . Letzteres, das nur in sehr geringer Menge gebildet wird, konnte ich nicht erhalten.

2) Symmetrisches Tribrombenzol (1, 3, 5) entsteht sehr leicht in grosser Menge aus Tribromanilin. Es ist in kochendem Alkohol ziemlich leicht löslich, destillirt mit Wasserdämpfen über, und krystallisirt in langen Nadeln, die bei  $118^{\circ}.5$  schmelzen (Stüber giebt  $118^{\circ}.5$ , Körner  $119^{\circ}.6$  an). Etwas abweichende Resultate erhielt ich beim Nitriren desselben. Körner gelang es nicht, durch Nitriren das Mononitroprodukt zu erhalten (*Gazz. chim.* 1874, 422). Rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.54 gab ihm direct Dinitrotribrombenzol; verdünntere Salpetersäure liess das Tribrombenzol unangriffen. Es gelang mir nun nach vielen Versuchen auch das Mononitroprodukt zu erhalten, indem ich das Tribrombenzol mit etwas Eisessig übergoss und mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52 kochte. Das Nitrotribrombenzol  $C_6H_2Br_3(NO_2)$  (1, 3, 5,  $NO_2$ ) ist auch in kochendem Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt in fast farblosen Prismen oder flachen Nadeln; es sublimirt nur schwierig und schmilzt bei  $125^{\circ}$ . Eine Brombestimmung entsprach genau der Formel; die Anwesenheit von Stickstoff liess sich deutlich durch Erhitzen mit Natrium constatiren. Körner erhielt dasselbe Nitrotribrombenzol aus Tribrom-(1, 3)Nitrilanilin und giebt den Schmelzpunkt zu  $125^{\circ}.1$  an. Durch Kochen des Mononitroproduktes oder des Tribrombenzols mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.54 erhielt ich Dinitro-(1, 3, 5)Tribrombenzol, welches bei  $191^{\circ}$  schmolz.

3) Tetrabrombenzol  $C_6H_2Br_4$  (1, 3, 5, 2) entsteht aus gew. Tribromanilin durch Ersetzung der  $NH_2$ -Gruppe durch Brom. Zersetzt man das Diazoperbromid durch Kochen mit Alkohol, so erhält man nur sehr geringe Mengen von Tetrabrombenzol, indem grösstentheils Tribrombenzol (bei  $118^{\circ}$  schmelzend) regenerirt wird. Dagegen erhielt ich es in nahezu theoretischer Menge durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Diazoverbindung (siehe die folgende Mittheilung). Dasselbe ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt in langen, feinen Nadeln, die nach vielfachem Umkrystallisiren bei  $98^{\circ}.5$  schmel-

zen. Eine Brombestimmung entsprach genau der Formel  $C_6H_2Br_4$ . Wurster und Nölting gaben den Schmelzpunkt zu  $96^0$  und  $98^0$  (Berichte VII, 1564) an. Dasselbe Tetrabrombenzol wurde zuerst von A. Mayer und von Körner aus Tribromphenol erhalten, mit dem Schmelzpunkt  $97^0$  und  $98^0.5$  (Ann. Chem. Pharm. 137).

Wurster und Nölting geben an, dass sie beim Nitriren des Tetrabrombenzols ein Mono- und ein Dinitroprodukt erhielten, deren Eigenschaften mit denen der von A. Mayer erhaltenen Nitroprodukte identisch wären. Ich fand in den Annalen (l. c. p. 228) nur die Angabe, dass Mayer ein bei  $88^0$  schmelzendes Mononitroprodukt erhalten habe. Ich erhielt beim Nitriren folgende Resultate. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1.54 entsteht Dinitrotetrabrombenzol, das aus kochendem Alkohol sich als krystallinisches Pulver ausscheidet; aus Benzol krystallisirt es in grösseren Prismen. Es schmolz bei  $227-228^0$ . Eine Brombestimmung entsprach genau der Formel  $C_6Br_4(NO_2)_2$ . Beim Kochen von Tetrabrombenzol mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 entstand ein Gemenge der Dinitro- und Mononitroverbindung. Dagegen gab Salpetersäure vom spec. Gew. 1.50 reines Mononitrotetrabrombenzol. Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol oder Benzol in undeutlich ausgebildeten Prismen, die nach vielfachem Umkrystallisiren constant bei  $96^0$  schmelzen. Eine Brombestimmung entsprach genau der Formel  $C_6HBr_4(NO_2)$ ; der Stickstoffgehalt wurde mittelst Natrium nachgewiesen. Dieses Mononitrotetrabrombenzol zeigt ein eigenthümliches interessantes Verhalten, aus welchem hervorgeht, dass dasselbe in zwei verschiedenen Modificationen besteht, ähnlich wie das von Zincke für das Benzophenon nachgewiesen ist. Bringt man die im Schmelzröhrchen geschmolzene Substanz durch rasches Abkühlen zum Erstarren, so schmilzt sie weit unter  $90^0$ , — bei raschem Verfahren gegen  $60^0$ . Die erstarrte Substanz verwandelt sich allmählig (in etwa einer Stunde) in die constante bei  $96^0$  schmelzende Modification. Besonders rasch geht die Umwandlung, wenn man die Substanz wiederholt bei niedrigerer Temperatur schmilzt und abkühlt; hierbei bleibt die schon gebildete, bei  $96^0$  schmelzende Modification ungeschmolzen und ihre Menge vermehrt sich rasch bei jeder Abkühlung. Löst man das Nitrotetrabrombenzol in wenig kochendem absoluten Alkohol, so erstarrt die concentrirte Lösung beim Abkühlen zu feinen Nadeln, die sich beim Stehen (namentlich rasch im Sonnenlicht) in glänzende Blättchen verwandeln, die bei  $96^0$  schmelzen. Presst man die Nadeln zwischen Fliesspapier rasch ab, so schmelzen sie schon unter  $90-80^0$  und zeigen die oben angegebene Umwandlung in die bei  $96^0$  schmelzende Modification. Es scheinen daher die Nadeln die unbeständige, niedrig (gegen  $60^0$ ) schmelzende Modification darzustellen; sie enthalten aber stets mehr oder weniger von der höheren

Modification, und es gelang mir nicht, erstere ihrer Unbeständigkeit wegen in reinem Zustande zu erhalten. Vielleicht erklären sich die von Fittica für die Nitrobenzoësäure beobachteten Schmelzpunkte aus ähnlichen chemisch identischen Modificationen.

### 413. V. v. Richter: Ueberführung von Amidverbindungen in Bromverbindungen.

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

Gewöhnlich bewerkstelligt man die Ersetzung der Amidogruppe in den Benzolderivaten durch Brom in der Weise, dass man die Amidverbindungen in Diazoverbindungen überführt, aus letzteren durch Fällen mit Bromwasser Perbromide darstellt, und diese dann durch Kochen mit Alkohol zerlegt. Dieses von Griess angegebene Verfahren führt jedoch nicht immer zum gewünschten Ziel oder giebt zuweilen nur eine geringe Ausbeute. So erhielt ich aus (1,3)Bromamidobenzol (aus gew. Dinitrobenzol) fast ausschliesslich Tribrombenzol, indem das Perbromid, ähnlich wie Bromanilin, durch Bromwasser weiter bromirt wird. Dagegen entsteht aus Tribromanilin nur in geringer Menge Tetrabrombenzol, da beim Kochen des Perbromid mit Alkohol, durch Ersetzung der Diazogruppe durch Wasserstoff, grösstentheils Tribrombenzol regenerirt wird. Es gelang mir nun die Ueberführung von Tribromanilin in Tetrabrombenzol, in fast theoretischer Menge, nach folgendem Verfahren auszuführen.

Tribromanilin wird mit Eisessig übergossen und salpetrige Säure einleitet bis sich alles gelöst hat. Fügt man zu der so erhaltenen Lösung der Diazoverbindung concentrirte Bromwasserstoffsäure, so erstarrt sie sogleich zu einem Brei, welcher aus gelblichen, feinen Nadeln von Tribrombenzoldiazobromid  $C_6H_2Br_3N_2Br$  besteht. Kocht man die Masse nach fernem Zusatz von Eisessig bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung Tetrabrombenzol aus, welches durch einmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten wird. Ganz ähnlich verhält sich das Tribromanilin auch bei Gegenwart von Salpetersäure. Aus der Lösung der salpetersauren Diazoverbindung fällt Bromwasserstoffsäure das schwer lösliche Diazobromid. Dasselbe wurde abfiltrirt und dann durch Kochen mit Eisessig in Tetrabrombenzol übergeführt. Am einfachsten erreicht man die Verwandlung indem man das Tribromanilin mit Eisessig und concentrirter Bromwasserstoffsäure übergiesst und dann beim Erwärmen salpeterige Säure einleitet bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat.