

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.

Das so erhaltene Tetrabrombenzol erwies sich als ganz identisch mit dem nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellten. Es ist in Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt $98^{\circ}.5$. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1.50 (siehe oben) bildet es Mononitrotetrabrombenzol, das bei 96° schmilzt. Eine Brombestimmung des Tetrabromides und der Nitroverbindung gab die berechneten Zahlen.

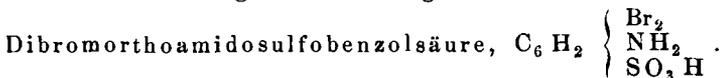
Aehnlich wie durch Bromwasserstoffsäure wird die Diazoverbindung des Tribromanilins aus der Lösung in Eisessig auch durch Salzsäure gefällt. Es entsteht hierbei wahrscheinlich das Diazochlorid $C_6H_2Br_3.N_2Cl$, welches beim Kochen mit Eisessig unter Entwicklung von Stickstoff Tribromchlorbenzol $C_6H_2Br_3Cl$ bildet. Es steht zu erwarten, dass auch andere Wasserstoffsäuren, wie HFl und CNH, ähnlich wirken.

Die Ersetzung der Diazogruppe im Tribromdiazobenzol durch Brom bei der Einwirkung von HBr wird durch die Anwesenheit der negativen Bromatome bedingt, während bekanntlich die wenig saure Jodwasserstoffsäure auf die meisten Diazoverbindungen in ähnlicher Art einwirkt. Weitere Versuche sollen die Anwendbarkeit dieses Verfahrens für HBr und HCl auch auf andere Amidoverbindungen, welche nur eine oder zwei negative Gruppen enthalten (wie Brom- und Dibromanilin, Nitranilin) feststellen. Vor dem gewöhnlichen Verfahren empfiehlt sich dasselbe durch grössere Einfachheit, indem das lästige Fällen mit Bromwasser und die Filtration der meist voluminösen Perbromide vermieden wird; ausserdem sind voraussichtlich auch bei andern Körpern reinere Produkte zu erwarten.

414. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 6. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber Dibromorthoamidofenylsulfobenzolsäure. Auf Zusatz von 2 Mol. Brom zur Lösung der Orthoamidofenylsulfobenzolsäure oder ihres Bariumsalzes entsteht ein Niederschlag, der neben etwas Tribromanilin und schwefelsaurem Barium Dibromorthoamidofenylsulfobenzolsäure oder ihr Bariumsalz enthält. Von diesen beiden letzten Verbindungen bleibt die grösste Menge in Lösung und kann durch Abdampfen daraus abgeschieden werden. Sowohl die gebromte Säure im freien Zustande, als auch ihr Bariumsalz sind schwer löslich, daher ihre Reindarstellung keine Schwierigkeiten macht.



Zu Krusten verwachsene, derbe, rhombische Tafeln, oder bei lang-