

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.

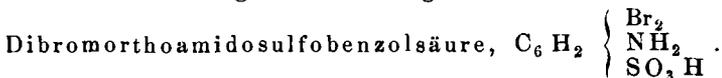
Aehnlich wie durch Bromwasserstoffsäure wird die Diazoverbindung des Tribromanilins aus der Lösung in Eisessig auch durch Salzsäure gefällt. Es entsteht hierbei wahrscheinlich das Diazochlorid $C_6H_2Br_3.N_2Cl$, welches beim Kochen mit Eisessig unter Entwicklung von Stickstoff Tribromchlorbenzol $C_6H_2Br_3Cl$ 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.

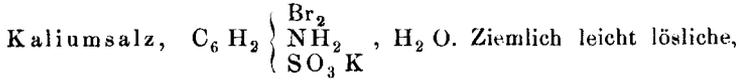
(Eingegangen am 6. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

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.

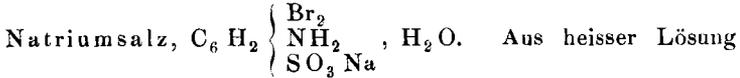


Zu Krusten verwachsene, derbe, rhombische Tafeln, oder bei lang-

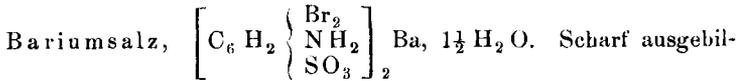
samer Krystallisation aus verdünnteren Lösungen vierseitige Prismen; letztere enthalten 1 Mol. H₂ O.



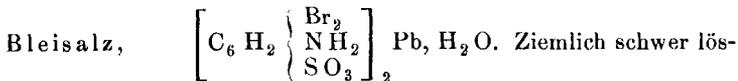
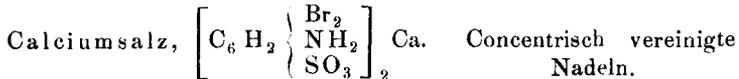
durchsichtige, leicht verwitternde Nadeln.



beim Erkalten flache Prismen, die an der Luft verwittern. Beim Verweilen in der Mutterlauge verwandeln diese sich bald in solide, dem Gypse gleichende Krystalle, die nicht verwittern, obgleich sie noch H₂ O enthalten. — Schwerer löslich als das Kaliumsalz.



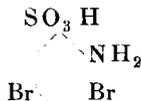
dete, kleine Krystalle, scheinbar dem quadratischen System angehörig. Ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich.



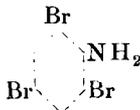
liche, büschelförmig vereinigte Nadeln.

Das Chlorür bildet sich nicht beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser besteht der Rückstand aus unveränderter Dibromorthoamidofenylsäure.

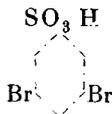
Die Constitution dieser Säure kann nur sein



denn mit Brom behandelt tauscht sie die Gruppe SO₃ H gegen Br aus und verwandelt sich in Tribromanilin



Daraus folgt, dass sie bei Ersetzung des NH₂ durch H die Dibromsulfofenylsäure

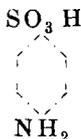


liefern muss, welche schon aus der Untersuchung von Lenz (diese Ber. VIII, S. 1066) bekannt ist. Der Versuch hat dieses bestätigt.

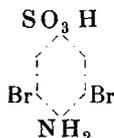
Die Diazoverbindung der Dibromorthoamidofenylsulfobenzolensäure wurde mit absolutem Alkohol zersetzt und aus der Dibromsulfofenzolensäure ein Chlorür mit dem Schmelzpunkt $57^{\circ}.5$ und ein Amid mit dem Schmelzpunkt 203° dargestellt.

Ueber die oben erwähnte Untersuchung von Lenz konnte S. 1066 nur erst unvollständig berichtet werden und ich will deshalb hier nach Vollendung derselben die Resultate im Zusammenhang mittheilen.

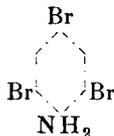
Die aus der Paramidosulfofenzolensäure



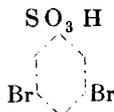
bei Einwirkung von Brom resultirende Dibromsäure muss die Structur



besitzen, weil sie mit mehr Brom behandelt Tribromanilin

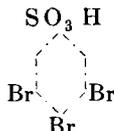


liefert. Beim Austausch von NH_2 gegen H entsteht mithin aus der Dibromamidofenylsulfobenzolensäure die Dibromsulfofenzolensäure



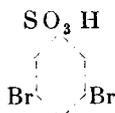
(Chlorür, Schmelzp. $57^{\circ}.5$;
Amid, Schmelzp. 203°).

und beim Austausch von NH_2 gegen Br die Tribromsulfofenzolensäure

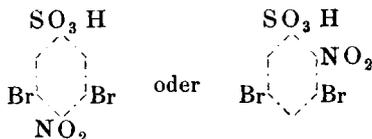


(Chlorür, Schmelzp. 123° ;
Amid, Schmelzp. 127°).

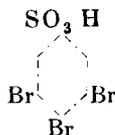
Wird die Dibromsulfobenzolsäure



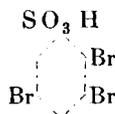
mit Salpetersäure behandelt, so können nur die beiden Nitrosäuren



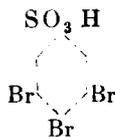
sich bilden. Entstände die erstere, so müsste man nach Ueberführung von NO_2 in NH_2 und Austausch von NH_2 gegen Br wieder zu der oben angeführten Tribromsulfobenzolsäure



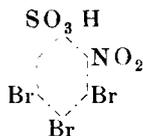
gelangen. Das ist aber nicht der Fall, sondern man erhält eine ganz andere Säure (Chlorür, Schmelzp. 86° ; Amid, zersetzt sich unter Schwärzung über 225°), deren Structur daher sein muss



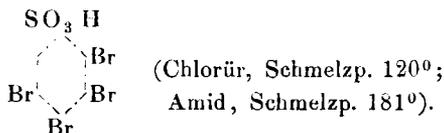
Aus der Tribromsulfobenzolsäure



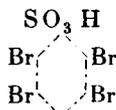
kann nur eine Nitrosäure



entstehen und diese wieder in die Amidosäure verwandelt und dann NH_2 gegen Br ausgetauscht führt zu der Tetrabromsulfobenzolsäure



Es werden jetzt Versuche ausgeführt, um die Tetrabromsulfo-
benzolsäure



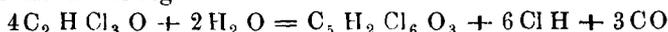
und die Pentabromsulfo-
benzolsäure darzustellen.

Greifswald, den 5. November 1875.

415. Julijan Grabowski: Ueber Chloralid und unlösliches Chloral.

(Eingegangen am 8. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Städeler erhielt im Jahre 1847 bei der Einwirkung von Schwefel-
säure auf Chloral eine Substanz von der empirischen Zusammensetzung
 $\text{C}_5 \text{H}_2 \text{Cl}_6 \text{O}_3$, die er Chloralid nannte und deren Entstehung er
durch die Gleichung



interpretirte. L. Gmelin glaubte später die Zusammensetzung des
Chloralids durch die Formel $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{Cl}_{10} \text{O}_5$ ausdrücken zu müssen,
während Gerhardt für Chloralid die Formel $\text{C}_6 \text{H}_3 \text{Cl}_7 \text{O}_4$ aufstellte.
Die sorgfältigsten Analysen Kekulé's haben es indessen ausser allem
Zweifel gestellt, dass die Städeler'sche Formel die richtige ist. Ge-
legentlich einer Untersuchung über die Polymerisation der Aldehyde,
habe ich auch das Chloralid in den Kreis meiner Untersuchungen ge-
zogen und bin zu folgenden Resultaten gelangt.

Um grössere Quantitäten Chloralid darzustellen, verfuhr ich zu-
nächst nach der Vorschrift von Kekulé; die von Kekulé vorge-
schriebene Menge rauchender Schwefelsäure ist jedoch viel zu gross.
Digerirt man auf dem Wasserbade Chloral mit dem gleichem Volum
rauchender Schwefelsäure, so entweicht keine schweflige Säure, und
dessenungeachtet wird alles Chloral zu Kohlenoxyd und Salzsäure
gänzlich zersetzt.



Nach mehrfachen Versuchen habe ich folgendes Verfahren als das
zweckmässigste gefunden. Ein Theil rauchender Schwefelsäure wird
mit 3 Theilen Chloral so lange gekocht (in einer Retorte mit Tubus
und aufsteigendem Kühler), bis die Temperatur der Mischung 105°C .
erreicht. Die Reaction erfolgt in diesem Falle sehr leicht und ver-
läuft nach der Gleichung:

