

ist ebenfalls eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die den Geruch des Bromtoluols zeigt und bei 224—225° siedet.

0.3530 g lieferten 0.310 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	37.56	37.507 pCt.

Es unterscheidet sich von dem α -Bromcymol schon durch seinen etwa 10° tiefer liegenden Siedepunkt. Noch auffällender tritt aber dieser Unterschied zu Tage durch sein Verhalten gegen concentrirte und verdünnte Salpetersäure.

Das β -Bromcymol löst sich ebenfalls leicht unter schwacher Erwärmung in rauchender Salpetersäure. Wenn man aber diese Lösung nach kurzem Stehen mit Wasser versetzt, so bildet sich in dem abgeschiedenen Oel keine Spur von Krystallen. Wartet man dagegen mit dem Wasserzusatz mindestens 24 Stunden, oder besser noch länger, so entstehen auch hier Krystalle, die sich von dem anhängenden Oel durch Pressen zwischen Fliesspapier befreien lassen. Diese Krystalle lösen sich in siedendem Petroleumäther, und scheiden sich in Form von kurzen, dicken, zu Warzen vereinigten Nadeln wieder ab. Sie schmelzen bei 55°.

0.2865 g lieferten 0.1760 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_7Br \cdot (NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7$		
Br	26.402	26.14 pCt.

Danach sind diese Krystalle Dinitrobromcymol.

Von verdünnter Salpetersäure wird das β -Bromcymol viel schwieriger angegriffen als das α -Bromcymol; es entsteht aber schliesslich eine Säure, die bei 155° schmilzt.

Die eingehendere Untersuchung dieser Verbindungen beschäftigt mich noch, und sollen die Resultate derselben später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Karlsruhe, Januar 1882.

10. A. Sarauw: Einwirkung von Phosgen auf Diazamidokörper.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Durch Behandeln von Diazobenzolparatoluidid mit Phosgen¹⁾ war es mir gelungen, die Stellung des freien Imidwasserstoffes in dieser Verbindung als dem Tolyrest benachbart genau festzustellen. Ich habe

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2445.

nun noch des Weiteren Phosgen auf Diazobenzolmetamidobenzoësäure und auf Diazobenzolparabromanilid einwirken lassen, in der Absicht, allgemeiner die Stellung des Imidwasserstoffs in gemischten Diazoamidverbindungen zu charakterisiren.

Phosgen und Diazobenzolmetamidobenzoësäure.

Die verwendete Diazobenzolmetamidobenzoësäure stellte ich mir dar durch Vermischen einer wässrigen Lösung von salpetersaurer Diazobenzoësäure mit 2 Molekülen Anilin¹⁾. Dieselbe ist zu wenig löslich in kaltem Aether, Benzol oder Chloroform, um sie, in diesen gelöst, der Einwirkung des Phosgens auszusetzen; auf den trockenen Diazoamidokörper wirkt hingegen das Gas wiederum so energisch ein, dass die Masse sich unter bedeutender Wärmeentwicklung zum grössten Theile zersetzt. Um eine möglichst vollständige Einwirkung des Phosgens zu erzielen, verfuhr ich daher folgendermaassen:

In einem stark gekühlten Kolben mit Benzol wurde Phosgen condensirt. Nach 1 — 2 Stunden wurde aus der Gewichtszunahme die Menge des condensirten Gases bestimmt und die dafür berechnete Menge von 2 Molekülen Diazobenzolmetamidobenzoësäure in feingepulvertem Zustand portionenweis unter Umschütteln eingetragen. Nach halbstündigem Stehen wird das Benzol durch Absaugen entfernt und der dunkle Rückstand mit Wasser zersetzt.

Aus der wässrigen Lösung lassen sich mit Aether extrahiren Phenol und etwas Oxybenzoësäure (Schmp. 199°). Der im Wasser unlösliche Rückstand der Zersetzung ist braunschwarz. Er löst sich leicht und vollständig in Ammoniak und Alkalien und wird auf Zusatz von Säuren wieder unverändert abgeschieden. In Alkohol ist er nicht leicht löslich. Auf keine Weise lässt sich aus ihm ein charakterisirbares Produkt erhalten.

Aus diesem negativen Resultat lässt sich leider mit Sicherheit nicht auf die Constitution der Diazobenzolmetamidobenzoësäure schliessen, immerhin spricht der saure Charakter des in Wasser unlöslichen Theiles der Zersetzungsprodukte, sowie die Abwesenheit von Carbanilid eher dafür, dass der Eingriff des Phosgens am Amidosäurerest stattgefunden hat, und es wäre dann die Formel der Diazobenzolmetamidobenzoësäure



Die Harnstoffbenzoësäure oder Carbonylmetamidobenzoësäure, welche ich gehofft hatte, aus dem Einwirkungsprodukt des Phosgens auf Diazobenzolmetamidobenzoësäure zu isoliren, habe ich auch direkt

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2443 Anmerk.

dargestellt, indem ich Phosgen auf feingepulverte Metamidobenzoësäure, in Benzol suspendirt, einwirken liess. Wenn nach längerem Stehen die Reaktionsmasse den Phosgeneruch noch beibehält, so ist die Einwirkung beendet. Das Benzol, das fast keine Substanz gelöst enthält, wird abgesaugt und der getrocknete, weisse Rückstand durch Ausziehen mit Wasser von der gebildeten salzsauren Amidobenzoësäure befreit. Es hinterbleibt ein weisses Pulver, das in Wasser ganz, in Alkohol und Benzol so gut wie unlöslich ist. In Alkalien und Ammoniak löst es sich leicht und wird durch Säure wieder gefällt. Diese Eigenschaften stimmen vollständig überein mit denen von Griess für seine Harnstoffbenzoësäure angegebenen¹⁾, die er durch Erhitzen von Uramidobenzoësäure auf 200^o erhielt²⁾.

Die Verbrennung des Körpers gab die Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C	60	59.64 pCt.
H	4	4.45 »

Das Ammoniumsalz der Säure ist nur in wässriger Lösung beständig, beim Eindampfen hinterbleibt die freie Säure. Aus seiner Lösung fällt auf Zusatz von Bleiacetat das Bleisalz als weisser Niederschlag; derselbe enthält:

	Berechnet	Gefunden
Pb	40.99	40.65 pCt.

Auf Zusatz von Silbernitrat zur neutralen Lösung des Ammoniumsalzes fällt das Silbersalz als weisser Niederschlag, der sich am Licht langsam dunkel färbt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	42.02	41.86 pCt.

Phosgen und Diazobenzolparabromanilid.

Das verwandte Diazobenzolparabromanilid stellte ich mir dar durch Vermischen einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Parabromdiazobenzol mit 2 Molekülen Anilin. Der Körper ist in Aether und Benzol leicht löslich.

10 g desselben wurden in Benzol gelöst und ein regelmässiger Strom von Chlorkohlenoxyd durchgeleitet. Es tritt die bekannte reichliche Ausscheidung eines in Benzol unlöslichen, gelbweissen, krystallinischen Körpers ein, dessen Menge rasch derart zunimmt, dass die Reaktionsmasse zu einem dicklichen Brei gesteht. Da dieselbe bei erschöpfender Einwirkung des Phosgens sich stark dunkel färbt, so unterbrach ich das Durchleiten des Gases vor der vollständigen Sättigung.

¹⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. 172, 169.

²⁾ Ders., Zeitschr. für Chemie 1868, 650.

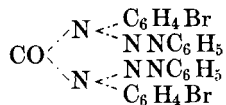
Zersetzungsprodukte.

Der ausgeschiedene Körper wird durch Absaugen und Auspressen vom Benzol getrennt und durch Erwärmen mit Wasser zersetzt.

Aus der wässrigen Lösung lässt sich mit Aether ein dunkles Oel extrahiren, das gegen 178° farblos destillirt und zu langen Prismen erstarrt. Durch Einschmelzen mit Chlorcalcium entwässert, zeigt es den Siedepunkt 179 — 180° uncorr. und dokumentirt sich auch sonst durch Geruch und den weissen Niederschlag mit Bromwasser als Phenol.

Der in Wasser unlösliche Rückstand der Zersetzung ist braunschwarz gefärbt und löst sich nur schwierig in Alkohol. Ein Versuch, die Lösung mit Thierkohle zu entfärben, zeigte, dass die Entfärbung nur langsam statt hat und dabei der grösste Theil der Substanz von der Thierkohle aufgenommen wird. Ich konnte indessen wenig einer grauweissen, krustenartigen Ausscheidung erhalten, welche durchaus kein Carbanilid enthielt, dagegen die Eigenschaften des von Otto¹⁾ beschriebenen Bibromcarbanilids besass. Beim Erhitzen in einem Schwefelsäurebad mit eingesenktem Thermometer bis über 240° trat kein Schmelzen, nicht einmal Zusammensintern der Substanz ein, hingegen begann bei 225° ein weisser Körper reichlich aus der Substanz zu sublimiren, ganz wie Otto für das von ihm erhaltene Produkt angiebt. Eine qualitative Probe ergab ausserdem deutlich die Anwesenheit von Halogen. Bezüglich Reindarstellung und Analyse vergleiche weiter unten.

Es liefert also Diazobenzolparabromanilid beim Behandeln mit Phosgen einen Harnstoff, dem wohl die Formel



zuzuschreiben ist und der mit Wasser in Phenol und Paradibromcarbanilid zerfällt; in dem Diazoamidokörper steht also die Imidgruppe dem bromirten Phenylrest benachbart und seine Formel ist



Das bibromirte Carbanilid habe ich auch noch direkt dargestellt durch Einleiten von Phosgen bis zur Sättigung in eine Chloroformlösung von Parabromanilin. Dies geschah, weil die oben erhaltene Menge wohl zur Feststellung der Eigenschaften, nicht aber zur Analyse ausreichte. Von dem ausgeschiedenen weissen Niederschlag wird das Chloroform abgesaugt, und derselbe dann durch mehrmaliges Ausziehen mit Wasser vom gebildeten salzsauren Bromanilin befreit. Durch Auswaschen mit heissem Alkohol vollständig gereinigt, stellt

¹⁾ Otto, diese Berichte II, 409.

der Körper schneeweisse, silberglänzende Blättchen dar, die in Alkohol, Benzol und Chloroform sehr schwer löslich sind und bei 225^o ohne vorheriges Schmelzen sublimiren. Eine Brombestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	43.23	43.49 pCt.

Es hat also die hier mitgetheilte Untersuchung gezeigt, dass die Imidgruppe im Diazobenzolparatoluidid dem Tolyrest, in der Diazoamidobenzoësäure dem Carboxylbenzolrest und im Diazobenzolparabromanilid dem Bromphenylrest benachbart steht, und es ist daher wahrscheinlich, dass allgemein in den gemischten Diazoamidokörpern die Imidgruppe mit dem negativeren aromatischen Reste verbunden ist.

Anhang.

Ich war im Laufe dieser Untersuchung des Oefteren im Falle, die charakteristischen Reaktionen des Phenols zu beobachten und fand zu meinem Erstaunen, dass die von mir durch Zersetzung der diazotirten Harnstoffe erhaltenen Phenole in stark verdünnter Lösung die Violettfärbung mit Eisenchlorid nicht zeigen; mit Ausnahme des aus Ditolyldiazobenzolharnstoff erhaltenen kresolhaltigen Phenols, das eine stark blauviolette Färbung ergab.

Um diese Erscheinung zu controliren, habe ich mir aus natürlichem Gaultheriaöl chemisch reines Phenol bereitet und gefunden, dass dieses ebenso wie die oben erwähnten in stark verdünnter Lösung mit Eisenchlorid keine Violettfärbung mehr ergeben, wenn Bromwasser noch einen reichlichen Niederschlag des charakteristischen Tribromphenols erzeugt. Erst in mässig verdünnter Lösung bringt Eisenchlorid einen violetten Ton hervor.

Ich erlaube mir zum Schlusse, Hrn. Prof. V. Meyer und Hrn. Prof. W. Michler für das freundliche Interesse, welches sie an dieser Arbeit nahmen, bestens zu danken.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

11. Richard Meyer: Notiz über Tetrabrombenzol, Schmelzp. 175^o.

(Eingegangen am 10. Januar.)

Kekulé¹⁾ erhielt durch Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol bei hoher Temperatur ein Tetrabrombenzol, für welches er den Schmelzpunkt 137^o angiebt und welches er für identisch mit dem von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 169.