

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.

Riche und Bérard¹⁾ durch Bromirung des Paradibrombenzols dargestellten ansah. Riche und Bérard gaben an, der Erstarrungspunkt ihrer Verbindung liege bei ungefähr 160°.

Kekulé wandte auf 1 Molekül Nitrobenzol 5 Atome Brom an und beobachtete, dass nach Beendigung der Reaktion keine Bromwasserstoffsäure, dagegen reichliche Mengen von Stickstoff in den Röhren enthalten waren. Hiernach scheint es, dass zunächst ein Bromatom die Nitrogruppe ersetzt und dass diese dann oxydirend auf die bei der weitergehenden Substitution gebildete Bromwasserstoffsäure einwirkt²⁾. Unter dieser Voraussetzung ist es begreiflich, dass Kekulé seine Verbindung, trotz der bedeutenden Abweichung in den Angaben über den Schmelz- resp. Erstarrungspunkt, für identisch mit der von Riche und Bérard hielt, da ja bei Annahme derselben beide Produkte in letzter Instanz durch weitere Bromirung von Monobrombenzol entstanden sind.

Es schien mir nicht überflüssig, die Frage nach Identität oder Verschiedenheit beider Körper zu entscheiden, sowie ihren richtigen Schmelzpunkt festzustellen und ich veranlasste deshalb Hrn. Heinrich Boner, die Versuche von Riche und Bérard und von Kekulé zu wiederholen. Es wurde dabei genau nach den Angaben der Genannten verfahren, wobei sich dieselben — bis auf die Eigenschaften der entstandenen Verbindung — vollkommen bestätigt fanden.

Einerseits wurden je 10 g reines Paradibrombenzol mit einem grossen Ueberschuss von Brom (20 g) in zugeschmolzenen Röhren unter zeitweiligem Oeffnen so lange auf 150° erhitzt, bis beim Oeffnen kein Bromwasserstoff mehr entwich.

Andererseits wurden je 8.5 g Nitrobenzol mit 27 g Brom einen Tag lang auf 250° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit war in den Röhren kein freies Brom mehr zu bemerken und beim Oeffnen strömte, ganz wie Kekulé angiebt, Stickstoff aber kein Bromwasserstoff aus. Dagegen waren einige Röhren vor Beendigung der Reaktion explodirt, wobei bedeutende Mengen von Bromwasserstoff entwichen. Dies beweist, dass der Substitutionsprozess schneller vor sich geht, als die Zerstörung der durch denselben gebildeten Bromwasserstoffsäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm 133, 51.

²⁾ Die Reaktion sollte eigentlich zur Bildung von Pentabrombenzol führen:



Da aber hauptsächlich Tetrabrombenzol entsteht, so muss wohl eine tiefergreifende Zersetzung nebenher gehen, durch welche wahrscheinlich eine gewisse Menge aromatischer Verbindung zerstört wird. Hierfür spricht die Beobachtung Kekulé's, dass bei der Reaktion etwas Kohlensäure gebildet wird. — Es könnte vielleicht auch dem Stickstoff etwas Stickoxydul oder andere Oxyde des Stickstoffs beigemischt sein.

Beide Reaktionsprodukte wurden nun durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. In beiden Fällen schossen lange, feine, weisse Nadeln an, von ganz gleichem Habitus. Das aus Nitrobenzol erhaltene Produkt schmolz bei 174°; das aus Paradibrombenzol bei 175°. Die Schmelzpunkte wurden durch dreimaliges Umkrystallisiren nicht mehr geändert. — Eine Brombestimmung gab bei beiden Körpern die für Tetrabrombenzol berechnete Zahl.

I. 0.2123 g der Verbindung aus Nitrobenzol ergaben nach Carius (auf 250° erhitzt) 0.4054 g AgBr.

II. 0.1931 g aus Dibrombenzol erhalten, lieferten 0.3700 g AgBr.

	Berechnet für C ₆ H ₂ Br ₄	I.	II.
Br	81.22	81.20	81.51.

Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die beiden Körper, welche durch Einwirkung von Brom auf Paradibrombenzol und auf Nitrobenzol gebildet werden, ein und dasselbe Tetrabrombenzol sind und bei 175° schmelzen. Die Angabe von Riche und Bérard steht dem kaum entgegen, da diese gar nicht den Schmelz- sondern den Erstarrungspunkt beobachteten und ihn »ungefähr« bei 160° fanden. Kekulé's abweichende Angabe kann dagegen kaum anders als durch einen Schreib- oder Druckfehler erklärt werden; es sollte wohl nicht 137, sondern 173° heissen.

Ganz kürzlich hat Halberstadt ¹⁾ ein Tetrabrombenzol beschrieben, welches er durch Einwirkung von Brom auf Paranitrobenzoesäure erhalten hat und für das er den Schmelzpunkt 160° angiebt. Hiernach wäre es von dem aus Nitrobenzol und Dibrombenzol entstehenden verschieden, was nach seiner Bildungsweise kaum erwartet werden sollte. Bestätigt sich diese Verschiedenheit, so sind nun alle drei möglichen Tetrabrombenzole bekannt: das dritte ist das zuerst von Körner und A. Mayer ²⁾ durch Einwirkung von Phosphorbromid auf Tribromphenol erhaltene (Schmelzp. 98.5°). Für diesen Körper ist durch Wurster und Nölting ³⁾ die Stellung 1, 2, 4, 6, bewiesen worden. Für das Tetrabrombenzol aus Nitrobenzol und Paradibrombenzol nahm Kekulé damals auf Grund seiner bekannten Speculationen über den Eintritt von substituierenden Atomen in ein bereits substituirtes Benzol ⁴⁾ die »symmetrische« Stellung 1, 2, 4, 5 an, welche auch in die Lehrbücher übergegangen ist. Es darf aber wohl darauf hingewiesen werden, dass eine experimentelle Begründung dieser Constitution bis jetzt nicht vorhanden ist.

Chur, Chem. Laboratorium der Cantonschule, 7. Januar 1882.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 907.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 218, 227.

³⁾ Diese Berichte VII, 1565.

⁴⁾ l. c. und Lehrb. der org. Chem. II, 553.