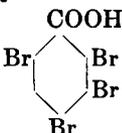


Eine Hypothese zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung auszusprechen, will ich vorläufig unterlassen, da ich zuvor eine eingehende experimentelle Prüfung der sich darbietenden Vermuthung vornehmen möchte.

Die nächsten Versuche, mit denen ich beschäftigt bin, bezwecken zu entscheiden, welche Substituenten und eventuell welche Wasserstoffatome zum Zustandekommen der Erscheinung (minimale Esterificirbarkeit durch Alkohol und Salzsäure) unbedingt nothwendig sind. Zu diesem Zwecke werden vor Allem die Dibromsäuren



untersucht, welche aus der symmetrischen Tribromsäure durch Wegnahme je eines Bromatoms entstehen, und ebenso die Tetrabrom-

säure, , welche aus ihr durch Hinzufügen eines Brom-

atoms entsteht.

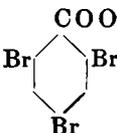
Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchung hoffe ich im kommenden Semester berichten zu können.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

93. J. J. Sudborough: Ueber die Darstellung der symmetrischen und einer nicht symmetrischen Tribrombenzoësäure.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Für die vorstehende Arbeit war die Gewinnung der Säuren

 und irgend einer ihr isomeren Tribrombenzoësäure von be-

sonderer Wichtigkeit. Die erstere Säure ist von Hrn. Gumbel im hiesigen Laboratorium dargestellt, eine Isomere bereitete ich, wie unten beschrieben. Die Darstellung beider Säuren gelingt leicht nur bei Einhaltung bestimmter Vorschriften, welche ich deshalb hier mittheilen will.

Symmetrische Tribrombenzoësäure.

10 g Tribromanilin wurden mit 10 g concentrirter Salzsäure verrieben und das Gemisch mit einer Lösung von 2.5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser diazotirt. Diese Flüssigkeit wurde langsam unter Umschütteln zu einer frisch bereiteten und auf 90° erhitzten Kupfercyanürcyanalkaliumlösung — bestehend aus 9.3 g Kupfervitriol, 10 g Cyankalium und 60 g Wasser — hinzugegeben.

Dann wurde das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt; nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abfiltrirt und das Nitril der symmetrischen Tribrombenzoësäure durch Aether ausgezogen.

Aus Alkohol umkrystallisirt, liefert es eine röthlich gefärbte Krystallmasse.

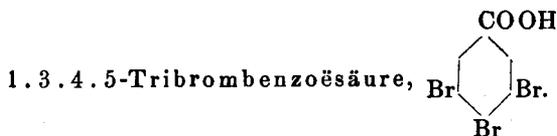
Ohne weiter zu reinigen, kann man dieses Nitril benutzen, um die gewünschte Säure zu gewinnen.

Das Nitril wurde mit überschüssiger concentrirter Salzsäure im Rohre 6—7 Stunden auf 200 — 230° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Um das unveränderte Nitril von der gebildeten Säure zu trennen, wurde die ätherische Lösung mit Sodalösung durchgeschüttelt. Durch Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit fiel die Säure in schwach röthlichen Nadeln aus, welche durch Auflösen in verdünntem Alkali und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt wurden. Man erhält so die Säure in Gestalt kleiner, weisser Nadelchen vom Schmelzpunkt 187°.

Analyse: Ber. Procente: Br 66.85.

Gef. » » 66.92.

Auf diese Weise kann man aus 10 g Tribromanilin ungefähr 3 bis 4 g der reinen Säure gewinnen.



durch Einwirkung von Bromwasser auf eine salzsaure Lösung von *p*-Amidobenzoësäure. Die Dibromamidosäure reinigt man durch Auflösen in Ammoniak und Ausscheiden mit Salzsäure. Sie bildet so sehr kleine Nadelchen, welche sich bei 260—270° ohne zu schmelzen zersetzen.

Ich habe versucht, diese Säure direct zu diazotiren und in die entsprechende Tribromsäure zu verwandeln. Allein alle Versuche, auf diese Weise die Säure zu erhalten, waren erfolglos.

Dagegen gelang es mir durch eine kleine Abänderung der Versuchsbedingungen die Säure in guter Ausbeute zu erhalten.

5 g der Dibromamidosäure wurden in der nöthigen Menge verdünnten Natrons gelöst und dann 4 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser zugegeben. Diese Lösung lässt man in durch Eisstückchen gekühlte concentrirte Schwefelsäure unter kräftigem Umschütteln eintropfen.

Es wurden dann 10 g Kupfervitriol, 80 g Wasser, 10 g conc. Schwefelsäure, 20 g Kupferspähe und 30 g Bromkalium unter Rückfluss bis zur Entfärbung gekocht und die oben erwähnte Diazoflüssigkeit gleich eintropfen gelassen. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit noch eine Viertelstunde gekocht und nach dem Erkalten der Niederschlag abfiltrirt und mit kaltem oder gelinde erwärmtem Alkohol ausgezogen. Auf diese Weise trennt man die Tribromsäure von der unveränderten Dibromamidosäure, welche in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser fiel die Tribromsäure aus. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schönen Nadelchen vom Schmelzpunkt 235° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Br 66.85.
Gef. » » 66.60.

Die Ausbeute ist ziemlich gut, aus 5 g Dibromamidosäure kann man 3 — 4 g der reinen Tribromsäure gewinnen. Der Methylester dieser Säure bildet Nadeln, welche bei 154° schmelzen. Diese Tribromsäure ist vielleicht identisch mit der gleich schmelzenden, welche Reinecke durch Bromiren von *m*-Brombenzoesäure erhielt.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

94. C. Schraube und C. Schmidt: Diazoverbindungen und Nitrosamine.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Nachdem von V. Meyer¹⁾ im Jahre 1888 die ersten Andeutungen über eine von der üblichen Auffassung abweichende Form des Diazobenzols gegeben waren, ist in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten, namentlich von H. v. Pechmann²⁾ und von E. Bamberger³⁾

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte 21, 15.

²⁾ v. Pechmann, diese Berichte 24, 3255.

³⁾ Bamberger, diese Berichte 24, 3260.