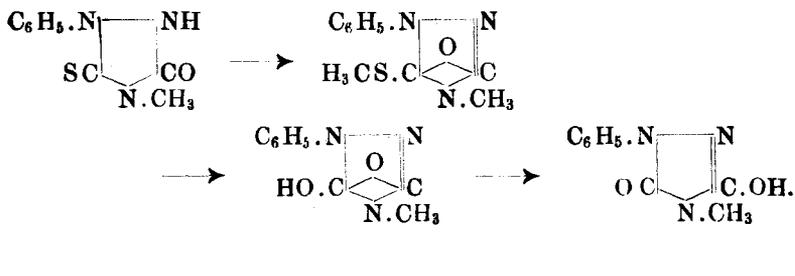


Der Vorgang bei der Methylierung ist also dahin zu interpretieren, dass das Thiourazol gleich dem 1-Methyl-4-phenyl-thiourazol¹⁾ in der tautomeren Form des Endoxytriazolthiols methyliert und der entstandene Thioäther alsdann durch hydrolytische Spaltung in das erwähnte Urazol übergeführt wird:



349. K. Fries: Ueber die Einwirkung von Brom auf die halogenwasserstoffsauren Salze der aromatischen Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

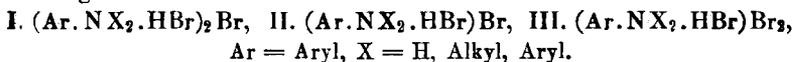
(Eingeg. am 21. Mai 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Im Verlauf einer Untersuchung über Substitutionsregelmässigkeiten bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf aromatische Amidverbindungen habe ich beobachtet, dass die primären Reaktionsproducte von Brom auf die halogenwasserstoffsauren Salze dieser Basen nicht substituirte, sondern additionelle Verbindungen darstellen.

Diese Bromadditionsproducte sind hellgelb bis tiefdunkelroth gefärbte Körper, die im allgemeinen nur eine geringe Beständigkeit zeigen. Ihre Abscheidung gelingt darum nicht immer; viele sind nur bei tiefen Temperaturen und bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Halogenwasserstoffsäure zu isoliren. Wieder andere können nur an Farberscheinungen und den für die Verbindungen typischen Reactionen erkannt werden. An halogenentziehende Mittel, wie Aceton und Bisulfit, geben alle diese Körper das angelagerte Brom leicht wieder ab, unter Rückbildung der ursprünglichen Basen. Manche verlieren das Halogen schon beim Liegen an der Luft, namentlich Derivate solcher Verbindungen, bei denen die Parastellung und wenigstens eine Orthostellung zur Amidogruppe besetzt ist. Eigenthümlich für sämmtliche Bromide ist ihre Fähigkeit, sich mehr oder weniger leicht in substituirte Verbindungen umzuwandeln.

¹⁾ Diese Berichte 35, 975 [1902].

Bei den bromwasserstoffsauren Salzen der aromatischen Amine habe ich drei Arten dieser Perbromide beobachtet, die durch die folgenden Formeln veranschaulicht werden:



Die von den chlorwasserstoffsauren Salzen sich ableitenden Bromide sind weit unbeständiger als die bromwasserstoffsauren Verbindungen. Ich habe sie bis jetzt nur in wenigen Fällen isoliren können. Sie entsprachen der Formel:



Die Constitution dieser verschiedenen Perbromide will ich an dieser Stelle nicht discutiren. Es liegt nahe, sie als Salze von Perhalogenwasserstoffsäuren aufzufassen, denen die Zusammensetzung: H_2Br_3 , HBr_2 , HBr_3 und $HClBr_2$ zukäme¹⁾.

Perbromide von aliphatischen tertiären Basen und von Cyclaminen, die der Formel III entsprechen, sind schon lange bekannt²⁾. Auch der Formel II entsprechende Derivate sind vereinzelt dargestellt worden. J. F. Norris³⁾ hat sie bei der Einwirkung von Brom auf die Salze des Dimethyl- und Diäthyl-Amins beobachtet. Zu derselben Reihe gehören wohl auch die von A. Christensen⁴⁾ beschriebenen Perbromide von Chinaalkaloïden. Angaben über Perbromverbindungen aromatischer Basen liegen dagegen meines Wissens bisher nicht vor, abgesehen von einem Derivat des Diäthylanilins, das Samtleben⁵⁾ erwähnt, und dem er die Formel $C_6H_5.N(C_2H_5)_2.$

¹⁾ Ich möchte hier auf eine Beobachtung aufmerksam machen, die ich weiter zu verfolgen gedenke. Leitet man in eine Auflösung von Brom in Aether unter Eiskühlung Bromwasserstoff, so erhält man eine in prachtvollen, rothen Blättchen krystallisirende Verbindung, die bei höheren Temperaturen wieder in Aether, Brom und Bromwasserstoff zerfällt. In gleicher Weise erhält man, wie schon lange bekannt ist (diese Ber. 7, 184 [1874] und 12, 727 [1879]), durch Einleiten von Bromwasserstoff in mit Brom versetzten Eisessig unter Kühlung einen in hellrothen, derben Prismen krystallisirenden Körper, der beim Erwärmen ebenfalls wieder in seine Componenten zerfällt. Letztere Verbindung ist nach Baeyer (diese Berichte 34, 2692 [1901]) ein perbromwasserstoffsaurer Oxoniumsalz. Auch für die Aetherverbindung kommt diese Auffassung in Betracht. Vielleicht ist die Bildung von Perbromiden bei halogenwasserstoffsaurer Oxoniumsalzen eine ebenso allgemeine Reaction wie bei den entsprechenden Salzen der Amine (vergl. auch A. Werner, diese Berichte 34, 3306 [1901]).

²⁾ Am. chem. Journ. 20, 51; Bl. 38, 124; Compt. rend. 97, 1435; diese Berichte 31, 668, 1141 [1898]; 32, 663 [1899].

³⁾ Am. chem. Journ. 20, 51.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 63, 334; 68, 428; 69, 193.

⁵⁾ Diese Berichte 31, 1145 [1898].

HBr.Br₂ giebt. Die Beobachtung von Samtleben ist aber nicht richtig; er hat eine Verbindung dieser Constitution sicher nicht in Händen gehabt, sondern höchstwahrscheinlich ein Derivat des *p*-Bromdiäthylanilins. Auch andere Angaben von Samtleben bedürfen der Berichtigung.

Abgesehen von dem eben erwähnten, falsch interpretirten Bromid hat Samtleben, soweit Basen der Benzolreihe in Betracht kommen, nur Chlorjod-Additionsproducte der Salze tertiärer Amine untersucht. Auf diese mögen seine Betrachtungen zutreffen. Das experimentelle Material berechnete aber nicht zu weitgehenden, allgemeinen Folgerungen über das Verhalten tertiärer aromatischer Perhaloidverbindungen, deren Existenz, soweit Chlor in Frage kommt, nicht einmal feststeht.

Dass bei der Einwirkung von Brom auf die Salze aromatischer primärer Amine nicht direct kernsubstituirte Verbindungen entstehen, haben schon E. Fischer und Windaus¹⁾ erkannt. Sie haben beim bromwasserstoffsauren *as-m*-Xylidin ein gelbgefärbtes Zwischenproduct isolirt, das leicht in das Bromxylidin umgewandelt werden konnte und ihm die Formel C₈H₃(CH₃)₂.NHBr.HBr zuertheilt. Sie stellen den Körper also in Parallele zu den von Chattaway und Orton²⁾ aus den Acylverbindungen primärer Amine dargestellten, am Stickstoff substituirten Verbindungen. Diese Auffassung steht aber nicht im Einklang mit den Eigenschaften des Körpers. Im trocknen Zustand verliert er Brom, und man erhält das Xylidinbromhydrat zurück. Ein solches Verhalten ist mit der Fischer'schen Formel nicht zu erklären, dagegen gut mit der Auffassung der Verbindung als Bromadditionsproduct. Diese wird um so wahrscheinlicher, als das bromwasserstoffsaurer Bromxylidin ein wohlcharakterisirtes Perbromid giebt, über dessen Natur kein Zweifel sein kann.

Die Umwandlung der Bromadditionsproducte in substituirte Verbindungen verläuft meist recht glatt, namentlich bei den primären und secundären Aminen. Oft genügt es, diese Perbromide in Eisessig, in welchem sie alle löslich sind, aufzunehmen, um die Umlagerung zu erreichen. Schwaches Erwärmen, unter Umständen Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat, beschleunigen den Vorgang. Dass eine quantitative Umwandlung in Substitutionsproducte nur bei Verbindungen der Formel III und IV möglich ist, dürfte selbstverständlich sein.

Bei den tertiären Aminen liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Die Perbromide von Basen mit freier Para- und freien

¹⁾ Diese Berichte 33, 1971 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 32, 3573 [1899].

Ortho-Stellungen zur Amidogruppe zeigen zwar eine grosse Neigung, sich in Substitutionsproducte umzulagern. Sie erleiden diese Umwandlung schon nach und nach in festem Zustand, momentan in Berührung mit Wasser. Ganz anders aber ist das Verhalten, wenn die Parastellung zur Amidogruppe substituirt ist. Die Verbindungen sind jetzt sehr beständig und können beliebig aus Eisessig umkrystallisirt werden. Auf Zusatz von Wasser erfolgt zwar theilweise Bildung der Substitutionsproducte, daneben verlaufen aber andere eigenartige Reactionen, die den Hauptvorgang stark beeinträchtigen. So giebt das Mono- und das Di-Bromid des bromwasserstoffsäuren *p*-Bromdimethylanilins mit Wasser in erheblicher Menge ein Perbromid des Tetramethylbenzidins, das mit Aceton oder Bisulfit die bromfreie Base liefert. Aehnlich erhält man aus den entsprechenden Derivaten des Diäthylanilins, wenn auch in geringerer Menge, das Tetraäthylbenzidin. Eine verhältnissmässig glatte Umwandlung in Substitutionsproducte kann man indess auch hier erzielen, wenn man zur essigsäuren Lösung der Perbromide die molekulare Menge wasserfreien Natriumacetats giebt.

Die Bromadditionsproducte von Salzen tertiärer Basen, bei denen die Para- und eine Ortho-Stellung zur Amidogruppe besetzt ist, zeigen auch ein anomales Verhalten. Mit Wasser wie mit Natriumacetat in Eisessiglösung findet zwar noch Kernsubstitution statt; aber gleichzeitig wird Bromalkyl abgespalten unter Bildung der entsprechenden secundären Basen. Das Dibromid des 2,4-Dibromdimethylanilinbromhydrats giebt so das 2,4,6-Tribrommonomethylanilin, das Bromid des 4-Brom-2-dimethyltoluidins ($\text{NH}_2 = 1$) 4,6-Dibrom-2-monomethyltoluidin.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auch auf mehrwerthige Amine ausgedehnt. Aus dem schon vorhandenen, reichen experimentellen Material gebe ich einzelne Daten. Eine ausführliche Mittheilung folgt demnächst.

Experimenteller Theil.

Perbromide des *p*-Brom-dimethylanilin-bromhydrats.

1. Verbindung: $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br.N}(\text{CH}_3)_2.\text{HBr}]\text{Br}$. Dieses Bromid entsteht, wenn man zu einer Lösung von 2 Mol.-Gew. *p*-Bromdimethylanilinbromhydrat 1 Mol.-Gew. Brom giebt. Zu seiner Darstellung geht man direct vom Dimethylanilin aus. Zu 12 g Dimethylanilin in 30 ccm Eisessig setzt man tropfenweise unter Kühlung 24 g Brom. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Brei dunkelrother Krystalle aus, die nach dem Absaugen und Trocknen eine etwas hellere Farbe annehmen. Der Körper löst sich leicht und ohne Veränderung zu erleiden in

Chloroform und warmem Eisessig; in Benzol ist er schwer löslich, in Aether und Benzin unlöslich. Aus Eisessig krystallisirt er in langen, schmalen Prismen, die bei 95° schwach zusammensintern und bei 107° ohne Zersetzung schmelzen. An balogenentziehende Mittel, wie Aceton oder Bisulfit, giebt er ein Atom Brom ab, und es entsteht das *p*-Bromdimethylanilin.

0.2295 g Sbst.: 0.3571 g AgBr. — 0.3955 Sbst.: 11 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat¹⁾.

$C_8H_{11}Br_3N$. Ber. Br₃ 66.45, Br₁ 22.15.

Gef. » 66.21, » 22.24.

Giebt man zu einer Lösung des Perbromids in Eisessig nach und nach gepulvertes, wasserfreies Natriumacetat, so entfärbt sich dieselbe allmählich, und auf Zusatz von Ammoniak fällt ein Oel aus, das aus einem Gemisch gleicher Theile Monobrom- und Dibrom-Dimethylanilin besteht. Eine ähnliche Umsetzung erleidet das Bromid, wenn man es in festem oder gelöstem Zustande mit Wasser versetzt. Dabei bildet sich aber reichlich ein Perbromid des Tetramethylbenzidins (siehe weiter unten).

2. Verbindung: $[C_6H_4Br.N(CH_3)_2.HBr]Br_2$. Man erhält das Dibromid aus dem bromwasserstoffsauren *p*-Brom-dimethylanilin mit der molekularen Menge Brom oder direct aus dem Dimethylanilin, indem man auf ein Mol. desselben 2 Mol. Brom einwirken lässt. Das Perbromid zeichnet sich durch eine enorme Krystallisationsfähigkeit aus. Aus Eisessig krystallisirt es in grossen, dunkelrothen, schiefwinkligen Tafeln, die zwischen 70° und 75° schmelzen. Aus Chloroform, in welchem es sich leichter löst, erhält man es in Form derber, regelmässiger, sechsseitiger Säulen.

0.1625 g Sbst.: 0.2770 g AgBr. — 0.4920 g Sbst.: 22.10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

$C_8H_{11}Br_4N$. Ber. Br₄ 72.53, Br₂ 36.27.

Gef. » 72.54, » 35.91.

Mit Bisulfit giebt das Perbromid das *p*-Brom-dimethylanilin zurück. Versetzt man seine Eisessiglösung mit wasserfreiem Natriumacetat bis zur Entfärbung, so fällt auf Zusatz von Wasser das *o,p*-Dibrom-dimethylanilin als graues Oel aus. Reinigt man Letzteres über das Zinnchlorürdoppelsalz, so stellt es eine farblose, bei 0° noch nicht erstarrende Flüssigkeit dar, die unter 749 mm Druck bei 275° siedet.

¹⁾ Zur Bestimmung des addirten Broms gab ich die Perbromide zu einem grossen Ueberschuss von Jodkalium, das in wenig Wasser gelöst und mit Chloroform überschiebtet war. Das ausgeschiedene Jod wurde sofort mit Thiosulfat titirt.

0.1386 g Sbst.: 0.1862 g AgBr.

$C_8H_{10}NBr_2$. Ber. Br 57.32. Gef. Br 57.17.

Platinchloriddoppelsalz: Aus verdünnter Salzsäure lange, goldgelbe Nadeln.

0.3533 g Sbst.: 0.0714 g Pt.

$(C_8H_{10}NBr_2)_2PtCl_6$. Ber. Pt 20.13. Gef. Pt 20.21.

Auch mit Wasser setzt sich das Perbromid zu Dibrom-dimethylanilin um; daneben bildet sich aber in erheblicher Menge ein braunrother, krystallinischer Körper, der als ein Perbromid des Tetramethylbenzidin-bromhydrats. $[C_6H_4.N(CH_3)_2.HBr]_2Br_4$, erkannt wurde. Zur Darstellung des Letzteren aus dem Dibromid verfährt man am besten so, dass man das feste Bromid mit wenig kaltem Wasser verreibt, wobei es momentan unter Bildung der braunrothen Verbindung zerfällt. Man saugt dieselbe rasch ab, wäscht mit Eisessig nach, bis derselbe nur noch schwach gefärbt abläuft, und spült dann den Eisessig durch wasserfreien Aether ab.

Das Perbromid ist in kaltem Eisessig, Benzol, Chloroform und Aether sehr schwer löslich; beim Erwärmen mit diesen Lösungsmitteln tritt Zersetzung ein. Es schmilzt bei ca. 158° unter Bromwasserstoffentwicklung.

0.1402 g Sbst.: 0.2180 g AgBr. — 0.2084 g Sbst.: 7.25 ccm N (8° , 747 mm)

$C_{16}H_{22}N_2Br_6$. Ber. Br 66.45, N 3.89.

Gef. » 66.17, » 4.15.

Mit Soda und Alkali färbt sich das Bromid blaugrün. Beim Behandeln mit Bisulfit verliert es sämmtliches Brom, und es hinterbleibt das Tetramethylbenzidin, das aus Alkohol in langen, flachen Nadeln krystallisirt, die bei 198° schmelzen.

0.1757 g Sbst.: 0.5110 g CO_2 , 0.1270 g H_2O . — 0.1814 g Sbst.: 17.85 ccm N (8.5° , 752 mm).

$C_{16}H_{20}N_2$. Ber. C 79.34, H 8.33, N 11.61.

Gef. » 79.32, » 8.09, » 11.83.

Perbromide des *o*, *p*-Dibrom-dimethylanilin-bromhydrats.

1. Verbindung: $[C_6H_3Br_2.N(CH_3)_2.HBr]_2Br$. Zu einer Lösung von 7.2 g bromwasserstoffsäurem Dibromdimethylanilin in 15 ccm Eisessig wurden tropfenweise 0.8 g Brom gegeben. Aus der schwach weinroth gefärbten Lösung krystallisirten nach kurzer Zeit prachtvolle, schiefwinklige Tafeln von grünschwartzem Oberflächenglanz, die beim Zerreiben ein leuchtend rothes Pulver gaben. Die Verbindung schmilzt bei 135° unter Zersetzung. Mit bromentziehenden Mitteln wird das Dibromdimethylanilin zurückgebildet.

0.1324 g Sbst.: 0.2185 g AgBr. — 0.4370 g Sbst.: 5.82 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.
 $C_{16}H_{20}N_2Br_7$. Ber. Br₍₇₎ 69.97, Br₍₁₎ 10.00.
 Gef. » 70.33, » 10.66.

Setzt man zu der Lösung von 1 Mol.-Gew. des Bromids $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Brom, so erhält man das Dibromid des bromwasserstoffsäuren Dibromdimethylanilins.

2. Verbindung: $[C_6H_3Br_2.N(CH_3)_2.HBr]Br_2$. Man erhält dieses Dibromid direct, wenn man molekulare Mengen des *o*,*p*-Dibromdimethylanilin-bromhydrats und Brom in Eisessig- oder Chloroform-Lösung zusammenbringt. Langgestreckte, derbe Prismen, die bei 102° schmelzen. In Eisessig ist das Bromid ziemlich schwer löslich, leichter in Chloroform; in Benzol und Aether ist es unlöslich.

0.1532 g Sbst.: 0.2758 g AgBr. — 0.2894 g Sbst.: 11.30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.
 $C_8H_{10}NBr_5$. Ber. Br₅ 76.90. Gef. Br₅ 76.61.
 » Br₂ 30.77. » Br₂ 31.24.

An der Luft verliert das Dibromid Brom, und es hinterbleibt das oben beschriebene, bromärmere Perbromid als braunschwarzes, krystallinisches Pulver. Mit Bisulfit entsteht das Dibromdimethylanilin.

Alle Versuche, das Dibromid in der üblichen Weise mit Natriumacetat in Eisessiglösung oder mit Wasser in ein Tribromdimethylanilin umzuwandeln, waren ohne Erfolg. Es entstand stets das *o*,*o*,*p*-Tribrommonomethylanilin vom Schmp. 37°.

0.1830 g Sbst.: 0.3010 g AgBr.
 $C_7H_6NBr_3$. Ber. Br 69.73. Gef. Br 69.99.

Bei der Behandlung des Perbromids mit Wasser bildete sich noch eine geringe Menge eines in Alkohol schwer löslichen, in rhombischen Täfelchen krystallisirenden Körpers vom Schmp. 260°. Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei der directen Einwirkung von Brom auf Tribrommonomethylanilin. Ihre Constitution ist noch nicht aufgeklärt.

Perbromid des *asymm.-m* Xylidin-bromhydrats,
 $[C_6H_3(CH_3)_2.NH_3Br]Br_2$.

Diese Verbindung ist schon von E. Fischer und Windaus¹⁾ dargestellt und als Stickstoffbromid, $C_6H_3(CH_3)_2.NHBr.HBr$, interpretirt worden. Ich habe den Körper nach den Angaben dieser Autoren dargestellt und kann im allgemeinen ihre Angaben bestätigen. Beim Lösen in Eisessig wandelt sich der gelbrothe Körper in bromwasserstoffsäures Monobrom-Xylidin um; mit Bisulfit und Aceton wird das Xylidin regenerirt. Auf Zusatz von Wasser färbt es sich blauschwarz, dabei entsteht neben säureunlöslichen Harzen das Bromxylidin.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1971 [1900].

Presst man das Bromid zwischen Filterpapier gut ab und trocknet es an der Luft oder im Exsiccator über Kali, so hinterbleibt nicht, wie E. Fischer und Windaus angeben, das Brom-xyloidin, sondern es entweicht Brom, und man erhält zum grössten Theil Xyloidin-bromhydrat, das durch Ueberführung in das Acetxyloid (Schmp. 129°) als solches identificirt wurde. Ein solches Verhalten kann ein Stickstoffbromid nicht zeigen; es ist aber wohl vereinbar mit der Auffassung als Bromadditionsproduct. Der Körper konnte wegen seiner Zersetzlichkeit in trockenem Zustand nicht analysirt werden. Sein Verhalten und die Bestimmung des addirten Broms an einer zwischen Filterpapier gut abgepressten Probe lassen aber kaum einen Zweifel über seine Constitution.

0.2356 g Sbst.: 5.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat

$C_8H_{12}NBr_3$. Ber. Br 44.22. Gef. Br 40.06.

Perbromid des Monobrom-*asymm.-m*-Xyloidin-bromhydrats,
 $[C_6H_2Br(CH_3)_2.NH_3Br]Br_2$.

Man erhält dieses Perbromid aus *asymm.-m*-Xyloidin mit der auf 2 Mol. berechneten Menge Brom oder aus molekularen Mengen Brom und Brom-xyloidin-bromhydrat in Eisessiglösung. Schieferförmig übereinandergelagerte, rothe Tafeln, die bei 134° unter Zersetzung schmelzen. Beim Stehen an der Luft verliert der Körper Brom unter Rückbildung von Bromxyloidinbromhydrat. Mit Wasser entstehen harzige, in Salzsäure unlösliche Producte. Zur Analyse verwandte ich grosse Krystalle, die vorsichtig zwischen Filterpapier abgepresst waren.

0.1798 g Sbst.: 0.3044 g AgBr. — 0.7566 g Sbst.: 33.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfat.

$C_8H_{11}NBr_4$. Ber. Br 72.57, Br 36.29.

Gef. » 72.05, » 35.88.

Perbromid des bromwasserstoffsäuren *o,p*-Dibrommono-methylanilins, $[C_6H_3Br_2.N(CH_3)H_2Br]Br$.

Zu einer Mischung von 20 ccm Eisessig und 5 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure giebt man unter Kühlung 2.65 g *o,p*-Dibrommonomethylanilin und versetzt das Ganze dann rasch mit 1.6 g Brom. Aus der tiefroth gefärbten Lösung krystallisiren nach einiger Zeit grosse, regelmässige, anscheinend trikline Säulen von gelbrother Farbe, die, rasch erhitzt, bei 125° unter Zersetzung schmelzen. Das Perbromid ist an der Luft ziemlich beständig; erst bei tagelangem Stehen verliert es Brom unter Hinterlassung von Dibrom-monomethylanilin-bromhydrat. Aus Eisessig, dem man etwas Brom-

wasserstoffsäure zusetzt, kann man das Bromid umkrystallisiren; in Chloroform ist es leicht, in Aether schwer löslich.

0.1890 g Sbst.: 0.3330 g AgBr. — 0.2956 g Sbst.: 7.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfat.

$C_7H_8NBr_4$. Ber. Br₄ 75.08, Br₁ 18.77.
Gef. „ 74.98, „ 18.93.

Erwärmt man die Eisessiglösung des Perbromids längere Zeit, so tritt allmählich Entfärbung ein, rascher bei Zusatz einiger Tropfen Wasser. Aus der Lösung fällt Wasser ein Gemisch gleicher Theile Dibrom- und Tribrom-Monomethylanilin.

o,p-Dibrom-monomethylanilin. Aus Alkohol breite, silbergraue Blättchen, die bei 48° schmelzen.

0.1929 g Sbst.: 0.2737 g AgBr.

$C_7H_7NBr_2$. Ber. Br 60.35. Gef. Br 60.39.

o,o,p-Tribrom-monomethylanilin. Aus Alkohol derbe, lange Nadeln vom Schmp. 37°.

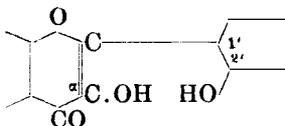
0.2065 g Sbst.: 0.3397 g AgBr.

$C_7H_6NBr_3$. Ber. Br 69.73. Gef. Br 70.00.

350. A. Katschalowsky und St. v. Kostanecki: Synthese des 2.2'-Dioxy-flavonols.

(Eingegangen am 31. Mai 1904.)

Die Auffindung der Darstellungsmethode von Oxyflavonolen erlaubt uns, das Studium der beizenziehenden Farbstoffe, welches in letzter Zeit von Buntrock, Liebermann, Georgievics und Noeltig durch Bekanntmachung interessanter Thatsachen gefördert worden ist, auch unsererseits wiederum in Angriff zu nehmen. In der heutigen Mittheilung erbringen wir den Nachweis, dass in der Flavonreihe die 2'. α -Stellung von Hydroxylen:



in ähnlicher Weise wie eine Orthostellung dieser Gruppen, den Farbstoffen die Fähigkeit ertheilt, gebeizte Baumwolle anzufärben.