in Alkohol reichlich löslich sind. Es schmilzt bei 198° (uncorr.) und zeigt sich gegen die Hydrirung zu Toluylsäure und Ammoniak, wie schon erwähnt, bemerkenswerth stabil.

	Berechnet	Gefunden
C	32,7	32,4
H	2,4	2,8.

Die *o-p-Dibrom-o-toluylsäure*: $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_2\text{.Br.Br.CO}_2\text{H}$, ^{2. 4. 6. 1.} kry-
stallisirt in farblosen, feinen Nadeln, die bei 157° (uncorr.)
schmelzen. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, dagegen
in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht
löslich und sublimirt unzersetzt zu schönen glänzenden Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
C	32,65	32,9
H	2,04	2,2
Br	54,42	54,37

Das *Baryumsalz*: $[\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_2\text{.Br.Br.CO}_2]_2\text{.Ba} + \text{H}_2\text{O}$, ^{2. 4. 6. 1.} ist in
Wasser leicht löslich und krystallisirt erst bei beinahe voll-
ständigem Eintrocknen in weissen, krustenartigen Krystall-
aggregaten, die im Gegensatz zu dem oben beschriebenen
isomeren Salz nur 1 Mol. Wasser enthalten.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	2,42	2,24
Ba	18,94	18,67.

12) Zur Kenntniss der Dibrombenzoesäuren:

von A. Claus und Alb. Weil*).

Trotz der zahlreichen Mittheilungen und Notizen, die sich
in unserer Literatur über Dibrombenzoesäuren finden, sind die
Definitionen der sechs, nach der Theorie existirenden, Isomeren
noch durchaus nicht alle sicher; ja über Eine derselben, über
die (2—6) *Dibrombenzoesäure*, liegt überhaupt noch keine

*) Albert Weil: Inaugur.-Dissertat. Freiburg i. B. 1889.

Angabe vor. — Zur Zeit, als wir es vor etwa vier Jahren unternahmen, durch Darstellung der einzelnen Dibrombenzoesäuren aus den entsprechenden *Dibromanilinen* diesen Mängeln abzuhelpen, war auch das zur Gewinnung der 2—6 Dibrombenzoesäure nöthige (2—6) *Dibromanilin* noch nicht bekannt, und daher wurde zuerst seine Darstellung ins Auge gefasst. — Nach mancherlei ergebnisslosen Versuchen schlugen wir dazu denselben, wenn auch etwas umständlichen Weg ein, auf welchem das analoge *Dichloranilin* zu erhalten bereits gelungen war. Aus dem leicht zu beschaffenden (3—5) *Dibromanilin* ist danach zunächst das para-Nitroderivat herzustellen, dieses ist sodann zu entamidiren, und das so erhaltene (2—6) Dibromnitrobenzol wird endlich durch Reduction in das gewünschte *Dibromanilin* übergeführt.

Die *directe Nitrirung* des (3—5) Dibromanilins ist uns, entsprechend den mit dem (3—5) Dichloranilin gemachten Erfahrungen, ohne bedeutende Verluste durch Verharzung *nicht* gelungen. Zur Erzielung günstiger Ausbeuten ist es nöthig, die *Acetverbindung* dem Nitrirungsprocess zu unterwerfen. Das (3—5) Dibrom-acetanilid entsteht leicht durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid, es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln, die bei 215° schmelzen. Zur Nitrirung trägt man es unter guter Eiskühlung in rauchende Salpetersäure (1,5) ein und lässt die Lösung einige Stunden stehen. Nur unter diesen Umständen geht die Nitrirung glatt ohne Bildung verharzter Nebenproducte, aus denen schwierig oder kaum geringe Mengen krystallisirter Substanz isolirt werden können, vor sich. Trägt man nach beendigter Nitrirung die Reactionsmasse in Eiswasser, so fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der sich nach dem Auswaschen und Trocknen beim Umkrystallisiren sofort als nichteinheitliche Substanz zu erkennen giebt. Analog wie beim Nitriren des entsprechenden Dichloracetanilids ist die Substitution nämlich theils in p-Stellung, theils in o-Stellung zum Acetimidrest erfolgt, und da die letztere Stellung, welche zugleich zu einem

Bromatom paraständig ist, in diesem Fall offenbar die besser orientirte ist, so entsteht das gewünschte *p*-Nitro-*di-m*-bromacetanilid immer nur in bedeutend untergeordneter Menge, kaum mehr als $\frac{1}{8}$ der Ausbeute betragend, während das in *o*-Stellung nitrirte Anilid gegen $\frac{7}{8}$ des Productes ausmacht.

Zur Trennung der beiden Isomeren haben wir es nach mehrerer Erfahrung als am besten gefunden, das Gemisch zunächst in absolutem Alkohol aufzunehmen und die Lösung mit Schwefelkohlenstoff zu fällen. Obgleich die reine *p*-Nitroverbindung in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, die *o*-Nitroverbindung dagegen darin recht leicht löslich ist, lässt sich doch auf diesem Wege eine vollständige Trennung beider auch durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation nicht erzielen und man muss, um die *p*-Nitroverbindung in vollkommen reinem Zustande zu erhalten, die mittelst Schwefelkohlenstoff auf die beschriebene Weise bis zu einem gewissen Grade gereinigte Substanz noch durch fractionirte Sublimation, bei der sich das *o*-Nitroacetanilid als das leichter flüchtige zuerst absaugen lässt, von den letzten Spuren seines Isomeren befreien *). —

Das *p*-Nitro-*di-m*-dibromacetanilid: $\text{C}_6\text{H}_2\text{NO}_2\text{Br}^4\text{Br}^5\text{NH}^3\text{CO}^1\text{CH}_3$, bildet beim Sublimiren glänzende Krystallblättchen, welche bei $270\text{—}271^\circ$ (uncorr.) schmelzen und in kochendem Wasser unlöslich, aus Alkohol in farblosen sechseckigen Blättchen krystallisiren. Die Entacetylirung geschieht am besten mit mässig concentrirter Schwefelsäure, so dass etwa 20 Minuten auf $120\text{—}125^\circ$ erhitzt wird. Beim Eingiessen dieser Reactionsflüssigkeit in kaltes Wasser erhält man das

*) Diese Reinigungsart ist zuerst von Stavenhagen für die entsprechenden Nitrodichloracetanilide in Anwendung gebracht worden und wird in der darauf bezüglichen Mittheilung (siehe den folgenden Aufsatz) noch näher besprochen werden. Das meines Wissens noch nicht bekannte: *o*-Nitro-*di-m*-dibromacetanilid sublimirt zu feinen Nadeln, welche bei 163° (uncorr.) schmelzen.

p-Nitro-di-*m*-dibromanilin: $C_6H_3.NO_2.Br.Br.NH_2$, ^{4. 5. 3. 1.} zunächst als gelben, flockigen, nach dem Trocknen pulverigen Niederschlag, welcher, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, beim Sublimiren prachtvoll glänzende, citronengelbe Krystallnadeln mit dem Schmelzpunkt 186^0 (uncorr.) ergibt.

Um in diesem Nitrodibromanilin das Amid durch Wasserstoff zu ersetzen, führt man die Diazotirung und die Umsetzung der gebildeten Diazoverbindung am besten in einer Operation, und zwar in der im hiesigen Laboratorium bei ähnlichen Fällen wiederholt mit günstigem Erfolg zur Anwendung gebrachten Weise aus, dass auch der Salpeteräther zugleich in derselben Operation gebildet wird, also in statu nascendi zur Wirkung gelangt. Zu dem Zweck löst man 25 g Nitrodibromanilin in 250 g absolutem Alkohol auf, setzt der Lösung 10 g reines Schwefelsäurehydrat zu und fügt nun unter guter Eiskühlung eine ebenfalls gekühlte Lösung von 10 g Natriumnitrit in etwa 30—40 g Wasser in kleinen Portionen zu. Nachdem das Reaktionsgemisch noch mehrere Stunden in der Kälte sich selbst überlassen war, wird es auf dem Wasserbade so lange gekocht, bis die sofort lebhaft eintretende Stickstoffentwicklung ihr Ende erreicht hat und auch auf Zusatz einiger Tropfen Nitritlösung nicht mehr auftritt. Nach dem Erkalten wird von dem auskrystallisirten Natriumsulfat abfiltrirt und aus dem Filtrat krystallisirt das

Di-o-dibrom-nitrobenzol: $C_6H_3.Br.Br.NO_2$, ^{6. 2. 1.} in zunächst gelblich gefärbten Blättchen, die beim Reinigen farblos werden und zu kleinen, farblosen, undeutlichen, aus Tröpfchen erstarrten Krystallaggregaten sublimiren. Der Schmelzpunkt dieses Dibromnitrobenzols bestimmt sich zu 84^0 (uncorr.).

Die Reduction in alkoholischer Salzsäurelösung durch Zinnchlorür vollzieht sich glatt und aus der Reaktionsflüssigkeit erhält man nach dem Abdestilliren des Alkohols und Uebersättigen mit Alkali durch Destillation mit Wasserdampf das

Di-o-Dibromanilin: $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NH}_2$, ^{6. 2. 1.} in Form farbloser Nadeln, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether sowohl, wie beim Sublimiren wieder eben solche Krystalle mit dem Schmelzpunkt 81° (uncorr.) liefern.

Mittlerweile ist dasselbe (*2—6*)*Dibromanilin* von Heinichen*) auch auf anderem Wege, nämlich durch Entsulfoniren der (*2—6*)*Dibromanilin(4)sulfonsäure* dargestellt und näher beschrieben worden. Heinichen hat den Schmelzpunkt zu $83—84^\circ$ C. (uncorr.) angegeben, sonst haben wir den andern Angaben nichts hinzuzufügen.

Di-o-Dibrombenzonitril: $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{CN}$. ^{6. 2. 1.} Man erhält dieses Nitril aus dem Anilin auf die gewöhnliche Weise ohne jede Schwierigkeit und in befriedigender Ausbeute, zunächst in Form schmutziggelber Krystalle, aus denen durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Sublimiren und Uebertreiben mit Wasserdampf die reine Verbindung leicht in farblosen Nadeln erhalten wird. Sie ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 151° (uncorr.).

	Berechnet	Gefunden
C	32,18	31,93
H	1,15	1,31
N	5,36	5,54
Br	61,2	60,4.

Die Verseifung des Nitrils gelingt durch Erhitzen mit mässig concentrirter Schwefelsäure auf 170° im Rohr, wobei die

*) Diese Annalen **253**, 267. — Ich füge hinzu, dass die abgeschlossene Untersuchung Weil's als Dissertation im Manuscript der hiesigen philosoph. Facultät bereits im Januar 1889 vorlag, während das citirte Heft der Ann. mit der Arbeit Heinichen's am 12. Sept. 1889 abgeschlossen ist, uns also erst Ende des Jahres 1889 bekannt werden konnte, nachdem Weil's Dissertation längst gedruckt war. Claus. — Heinichen's Disserstation ist 1888 erschienen. D. R.

1) *Di-o-Dibrombenzoësäure*:

als mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Substanz, zum grossen Theil in farblosen breiten Krystallnadeln, an den kälteren Theilen des Reactionsgefässes und an den Wandungen des aufgesetzten Kühlrohres ansublimirt. In kaltem Wasser kaum löslich, wird sie von heissem Wasser reichlich, von Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht gelöst und krystallisirt aus allen diesen Lösungsmitteln, wie auch beim Sublimiren in glasglänzenden, kleinen Nadeln, deren Schmelzpunkt 189° (uncorr.) ist.

Zur Definition haben wir das

Baryumsalz: $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{CO}_2]_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, dargestellt. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, die sich zum Filz zusammenpressen.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	7,21	8,18
Ba	19,7	19,48

2) *o-p-Dibrombenzoësäure*:

Ueber diese Säure findet sich in der Literatur nur eine Angabe vor, und diese rührt von Neville und Winther*) her, welche dieselbe von dem *Dibrom-m-toluidin*, dem *Dinitrotoluol* und dem *m-Nitro-p-toluidin* aus durch Oxydation der aus diesen Ausgangssubstanzen erhaltenen Ditromtoluole dar-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 972.

gestellt haben. Sie geben als Schmelzpunkte : 167—169°; 168—170°; 166—168° für ihre verschiedenen Präparate an.

Das aus dem (2—4) *Dibromanilin* in der gewöhnlichen Weise ohne jede Schwierigkeit dargestellte

o-p-Dibrombenzonitril: $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{CN}$, ^{4. 2. 1.} krystallisirt aus Alkohol, in farblosen, langen Nadeln und sublimirt zu den gleichen Formen. Es schmilzt bei 79—80° (uncorr.).

	Berechnet	Gefunden
C	32,18	31,77
H	1,15	1,34
Br	61,20	60,45
N	5,36	5,54

Die *o-p-Dibrombenzoësäure* wird aus dem Nitril am besten durch Verseifen mit Schwefelsäure erhalten. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen glänzenden Blättchen. Sie ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, sublimirt zu Federfahnen-ähnlichen, farblosen Krystallformen und schmilzt bei 166,5° (uncorr.).

Das *Baryumsalz*: $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{CO}_2]_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, ^{4. 2. 1.} ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in kleinen, zu concentrischen Gruppen vereinigten, farblosen Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	7,21	7,14
Ba	19,71	19,94

3) *o-a.m-Dibrombenzoësäure*;

Das aus dem bei 51° schmelzenden (2—5) *Dibromanilin* in der üblichen Weise dargestellte:

o-a.m-Dibrombenzonitril: $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{CN}$, ^{5. 2. 1.} krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in langen, gelblichen Nadeln,

sublimirt unverändert zu kleinen, farblosen Nadelchen, die sich zu einem gelblichen Filz zusammenpressen und bei 132° (uncorr.) schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
Br	61,2	60,8

Das Nitril verseift sich leicht und glatt ebenso gut durch Kali wie durch Schwefelsäure. Die auf diese Weise erhaltene (2—5) *Dibrombenzoësäure* krystallisirt in schönen farblosen lichtbrechenden, flachen Nadeln, sublimirt ziemlich schwer zu einem Gewirr kleiner, farbloser Nadeln und schmilzt bei 153° (uncorr.).

Das *Baryumsalz*: $[C_6H_3.Br.Br.CO_2]_2.Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt aus 90 procentigem Alkohol in kleinen, farblosen Blättchen, die, wie Holzapfel*) angegeben hat, $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3,7	3,42
Ba	19,7	19,69

Aus Wasser krystallisirt das Salz erst aus concentrirter Lösung in kleinen, concentrisch gelagerten Nadeln mit 6 Mol. Krystallwasser, oder in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

4) *Di-m-Dibrombenzoësäure*:

Das (3—5) *Dibrombenzonitril*: $C_6H_3.Br.Br.CN$, aus dem bei 55,5° schmelzenden (3—5) *Dibromanilin* dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden, farblosen Nadeln, die bei 89° (uncorr.) schmelzen. In Wasser ist es unlöslich,

*) Diese Annalen **122**, 108.

geht mit Wasserdampf sehr leicht über und sublimirt unzersetzt zu fächerartig gruppirten Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
Br	61,2	60,69

Aus diesem Nitril erhält man ohne jede Schwierigkeit durch Verseifen mit mässig concentrirter Schwefelsäure

die (3—5) *Dibrombenzoësäure* beim Erkalten der Schwefelsäure-Lösung in flachen Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt farblos glänzend erhalten werden. Die Säure sublimirt leicht zu schönen, glänzenden, langen Nadeln und schmilzt bei 209° (uncorr.).

Das *Baryumsalz*: $[C_6H_3.Br.Br.CO_2]_2.Ba + 4H_2O$, ist in Wasser nicht sehr leicht löslich und krystallisirt in kleinen, meist concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	9,38	8,96
Ba	19,7	19,97

Auf die Darstellung der (2—3) *Dibrombenzoësäure* und der (3—4) *Dibrombenzoësäure* nebst den zugehörigen *Nitrilen* aus den entsprechenden Dibromanilinen bezügliche Untersuchungen sind noch nicht zum Abschluss gelangt.

13) Zur Kenntniss der (3—5) und der (2—6) Dichlorbenzoësäuren;

von Ad. Claus und Alfr. Stavenhagen*).

I.

Di-m-Dichlorbenzoësäure:

*) Alfred Stavenhagen: Inaugur.-Dissertation. Freiburg i. B. 1889.