

$C_6H_4FISO_2NH_2$ ist die einzige in Wasser etwas schwerer lösliche Verbindung. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren gereinigt, bildet das Amid vollkommen farblose, solide, rhombische, häufig sechseckige, gestreckte Platten, die oft fast Nadeln genannt werden könnten. Krystalle makroskopisch, Form jedoch nur mit dem Vergrösserungsglas erkennbar. Leicht in Weingeist löslich.

Schliesslich füge ich an, dass Cyankalium heftig auf die Diazoverbindung der Sulfanilsäure einwirkt. Es ist mir bisher nicht gelungen, aus dem theerähnlichen, in Wasser löslichen Reactionsprodukt einen der Analyse fähigen Körper zu isoliren. Erhitzt man das Reactionsprodukt in zugeschmolzenen Röhren mit Salzsäure auf 150° , so bemerkt man nach dem Oeffnen Abspaltung von Kohlensäure, oft auch von Schwefelsäure. Dabei ist starker Benzoësäureruch bemerkbar, doch ist es mir auch hier noch nicht gelungen, zu einem analysirbaren Präparat zu kommen.

Gegen Blausäure unter dem Drucke weniger Ctm. Quecksilber scheidet die Diazoverbindung der Sulfanilsäure indifferent.

Ich werde die Versuche, eine Paracyanbenzolsulfosäure zu erhalten, resp. dieselbe in die entsprechende Benzoësäure umzuwandeln, fortsetzen.

Wiesbaden, Chemisches Laboratorium d. 1. Juni 1877.

295. H. Weidel u. M. Gruber: Ueber die Einwirkung von Brom auf das Triamidophenol bei Gegenwart von Wasser.

Der kaiserl. Akademie d. Wissensch. in Wien vorgelegt am 11. Mai 1877.

(Eingegangen am 9. Juni.)

R. Schmitt u. B. G. Bennewitz ¹⁾ erhielten durch Einwirkung von Chlor auf das Orthoamidophenol Orthobichlorazophenol. Sie geben in ihrer Abhandlung ferner an, dass auch Brom ein analoges Produkt liefert, welches sie jedoch aus Metamidophenol nicht gewinnen konnten.

Vermag man durch die oxydirende Wirkung des Chlors oder Broms zu Azoverbindungen zu gelangen, so liesse sich die Entstehung einer neuen Gruppe von solchen Körpern erwarten, wenn man höher amidirte Phenole der Einwirkung von Chlor oder Brom unterwirft. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, haben wir zunächst das so leicht nach der Methode von Heintzel ²⁾ zu beschaffende Triamidophenol der Einwirkung des Brom bei Gegenwart von Wasser unterworfen.

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. 1878, S. 1.

²⁾ Journ. f. pract. Chem. B. 100, S. 193.

Die Versuche, die wir im Nachstehenden mittheilen, zeigen jedoch, dass diese Reaction beim Triamidophenol nicht so einfach verläuft, als sie von Schmitt u. Bennowitz beim Orthoamidophenol beobachtet wurde. — Wir wollen gleich damit beginnen, eine verlässliche Vorschrift zu geben, nach welcher man den zunächst aus dem Triamidophenol entstehenden Körper, welchen wir, solange seine Constitution nicht ermittelt ist, Bromdichromazin¹⁾ nennen wollen, darstellen kann.

Löst man 100 Gr. salzsaures Triamidophenol in circa 5 Liter Wasser von beiläufig 16° C. und fügt aus einer Burette tropfenweise unter beständigem Umschütteln der Lösung Brom hinzu, so wird die Flüssigkeit durch vorübergehend gebildetes Diimidoamidophenol²⁾ intensiv blau gefärbt.

Fährt man mit dem Zusatze von Brom fort, so geht die Farbe der Flüssigkeit durch alle Nuancen des Grün in eine braungelbe über, ohne dass Gasentwicklung oder Temperaturerhöhung eintritt.

Hört man mit der Hinzugabe des Brom bei Eintritt der Gelbfärbung auf, so bildet sich nach dem sofortigen Filtriren von einigen ausgeschiedenen humösen Flocken beim Stehen in einem kühlen Raume nach einigen Stunden eine Ausscheidung von prächtig glänzenden, braungelben Krystallnadeln von Bromdichromazin.

Die Krystalle werden, wenn sich ihre Menge nicht mehr vermehrt, auf einem Filter gesammelt. Das ablaufende Filtrat wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher nach dem Abdestilliren eine weitere Menge Bromdichromazin liefert.

Um alles Triamidophenol in Bromdichromazin zu verwandeln, bedarf man circa 72 Cc. Brom d. i. circa 200 Gr.

Wir haben aber gefunden, dass eine grössere Ausbeute an Bromdichromazin erhalten werden kann, wenn man etwas mehr Brom hinzusetzt.

Das Bromdichromazin ist nämlich ziemlich schwer durch Aether der Flüssigkeit zu entziehen und man erleidet dadurch grosse Verluste. Geht man aber mit dem Zusatze von Brom etwas weiter, so tritt zwar eine theilweise Zersetzung des Produktes unter Gasentwicklung ein, aber der dabei gebildete Körper, fast unlöslich in Wasser, reisst beim Herausfallen beinahe die ganze Masse des gebildeten Bromdichromazins mit.

Die beste Ausbeute an Bromdichromazin erhielten wir beim Verbrauche von 85—90 Cc. Brom.

Der so entstehende, lichtgelbe, krystallinische Niederschlag (A) wird wieder, nachdem er sich nicht mehr vermehrt, auf einem Filter

¹⁾ Die Bezeichnung ist vom Brom- und Stickstoffgehalt und der dichroitischen Beschaffenheit des Produktes entnommen.

²⁾ A. a. O. S. 216.

gesammelt, gut gewaschen und getrocknet. Zur Reindarstellung des Bromdichromazins wird die Rohausscheidung mit Chloroform am Rückflusskühler gekocht, in welchem das Bromdichromazin vollkommen unlöslich, das späterhin zu beschreibende Zersetzungsprodukt aber sehr leicht löslich ist. Man filtrirt und wäscht das Ungelöste anhaltend mit Chloroform.

Der ungelöst gebliebene Theil wird dann in kochendem Alkohol gelöst, filtrirt und das braungefärbte Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation abdestillirt. Beim Erkalten scheiden sich kleine gelbe, glänzende Blättchen von Bromdichromazin ab, die zur Entfernung der braunen Mutterlauge, welche noch eine gewisse Menge der Verbindung enthält, mit kaltem Alkohol gewaschen werden. Die Krystalle werden dann abermals in absolutem Alkohol gelöst, mit etwas Thierkohle geschüttelt, die Lösung heiss filtrirt.

Bei langsamem Verdunsten des Alkohols krystallisirt nun das Bromdichromazin in grossen Krystallen, die man, falls sie nicht schon rein sind, nochmals löst und mit Thierkohle behandelt.

Das Filtrat von der Ausscheidung (A) wird mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung lässt sich durch Abdestilliren ziemlich reines, schön krystallinisches Bromdichromazin gewinnen, das auf die angegebene Weise gereinigt wird.

In der ausgeschüttelten, wässrigen Flüssigkeit konnten wir ausser Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und Bromammonium nichts nachweisen.

Das nach diesem Verfahren erhaltene Bromdichromazin stellt grosse, mehrere Millimeter lange, gelbe, tafelförmige oder prismenförmige Krystalle dar, die Hr. Ditscheiner zu messen die Güte hatte.

Prismatisch:

$$a . b . c = 1.08841 . 0.7743.$$

Beobacht. Flächen 100 . 011 . 101.

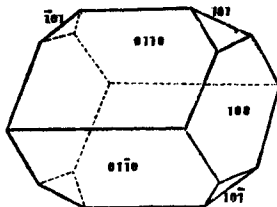


Fig. 1.

	Beob.	Ber.
$011.0\bar{1}1 = 87^{\circ}50'$		•
$011.01\bar{1} = 92\ 20$		$92^{\circ}10'$
$100.101 = 52\ 15$		*
$101.10\bar{1} = \text{—}$		$104\ 30$
$101.\bar{1}01 = 75\ 26$		$75\ 30$
$101.011 = 55\ 10$		$55\ 6$

Theilbarkeit 101 unvollkommen.

Die schön ausgebildeten Krystalle zeigen einen schwachen, violetten Dichroismus.

Es ist krystallwasserfrei, löst sich, einmal krystallisirt, nur sehr schwer in Aether, ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser, Benzol,

Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwierig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, reichlich löslich in diesen beiden beim Kochen.

Für sich erhitzt, färben sich die Krystalle graugrün, dann braun, entwickeln ohne vorher zu schmelzen Bromdämpfe, geben ein unbedeutendes Sublimat von Bromammonium und hinterlassen eine schwerverbrennliche Kohle.

Die alkoholische Lösung des Bromdichromazins reagirt neutral und wird durch die alkoholischen Lösungen von essigsaurem Blei- und Quecksilberoxyd gelb gefällt, auch eine wässrige Lösung von essigsaurem oder salpetersaurem Silber bringt in der alkoholischen Lösung einen gelben Niederschlag hervor. Die Blei- und Silberniederschläge sind ausserordentlich zersetzlich. Die Analysen des bei 100° getrockneten Bromdichromazins ergaben folgende Resultate in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	17.20	16.99	16.79	17.38	—	—	—	—	—	—
H	0.75	0.72	0.81	0.68	—	—	—	—	—	—
Br	—	—	—	—	69.79	70.12	69.70	69.82	—	—
N	—	—	—	—	—	—	—	—	3.59	3.93

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{18}H_8N_3Br_{11}O_7$. Diese verlangt in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
C	17.17	17.09
H	0.63	0.74
N	3.34	3.76
Br	69.95	69.85

Wir haben, um sicher zu sein, dass das Bromdichromazin chlorfrei sei, dasselbe auch aus dem bromwasserstoffsäuren Triamidophenol, welches wir durch Reduction der Pikrinsäure mit Zinn- und Bromwasserstoffsäure dargestellt haben, erzeugt und haben dabei das Bromdichromazin mit denselben Eigenschaften und derselben procentischen Zusammensetzung erhalten.

Das Bromdichromazin vermag sich nicht mit Säuren zu verbinden. Es ist auch selbst nicht die bromwasserstoffsäure Verbindung eines Körpers von der Formel $C_{18}H_7N_3Br_{10}O_7$, denn man kann Bromdichromazin in Schwefelsäure lösen, ohne dass eine Entwicklung von Bromwasserstoff eintreten, oder die Abscheidung einer schwefelsauren Verbindung erfolgen würde. Verdünnt man die schwefelsaure Lösung, so fällt das Bromdichromazin wieder unverändert heraus.

Quecksilberverbindung des Bromdichromazins.

Wird die essigsäure oder alkoholische Lösung des Bromdichromazins mit einer Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd versetzt, so bildet sich ein schön lichtgelb gefärbter, deutlich krystallinischer

Niederschlag, den man auf einem Filter sammelt, zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit Essigsäure solange wäscht, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos und frei von Quecksilber ist. Der Niederschlag stellt getrocknet ein ziemlich beständiges Krystallpulver dar, welches sich beim Erhitzen auf 100° C. bräunt und Brom abgiebt, rasch höher erhitzt, verpufft.

Die Krystalle enthalten noch essigsäures Quecksilber, welches sich aber nicht durch Kochen mit Wasser der Verbindung entziehen lässt. Erwärmt man die Krystalle mit Schwefelsäure, so tritt sofort der Geruch von Essigsäure auf. Zur Analyse wurde der Niederschlag unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet. Sie lieferte folgende Werthe:

In 100 Theilen

	I.	II.
Hg	—	44.25
Br	29.36	29.28

Diese Zahlen stimmen auf die Formel $C_{18} Hg_7 N_3 Br_{11} O_7 + 3Hg(C_2H_3O_2)_2$:

	Berechnet.	Gefunden.
Hg	43.49	44.25
Br	29.10	29.32

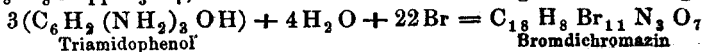
Diese Quecksilberverbindung ist die einzige salzartige Verbindung, die wir aus dem Bromdichromazin erhalten konnten. Es gelingt weder mit Alkalien noch mit alkalischen Erden Verbindungen zu erhalten.

Acetylchlorid ist ohne Einwirkung auf das Bromdichromazin.

In wässrigen Alkalien oder deren kohlensauren Salzen löst sich das Bromdichromazin leicht mit lichtbraungelber Farbe auf, die beim Erwärmen rasch unter Ammoniakentwicklung und totaler Zersetzung in dunkelbraun übergeht.

Auch Natriumamalgam zersetzt die Verbindung unter Ammoniakbildung, aber auch auf diesem Wege erhält man kein brauchbares Produkt.

Mit Kali in der Silberschale verschmolzen erhält man aus der Schmelze nur Oxalsäure. Hat das Bromdichromazin die Formel $C_{18} H_8 Br_{11} N_3 O_7$, so kann für seine Entstehung die Gleichung:



aufgestellt werden.

Bromdichromazin und Schwefelsäure.

Trägt man Bromdichromazin in ein aus gleichen Theilen conc. Schwefelsäure und Wasser bestehendes Gemisch, so wird es

beim Erwärmen allmählig gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. Kocht man hingegen am Rückflusskühler solange bis die anfänglich gelbe Farbe der Lösung in eine braune übergegangen ist, Bromwasserstoffentwicklung beginnt und sich beim Verdünnen einer Probe kein Bromdichromazin mehr abscheidet, so bilden sich nach dem Erkalten bei längerem Stehen blätterförmig zu Krusten vereinigte, braungefärbte Krystalle.

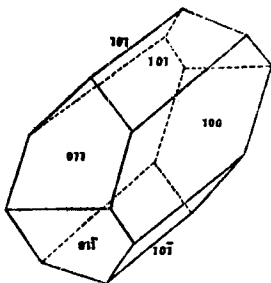
Man sammelt dieselben auf einem Trichter und saugt mittelst der Bunsen'schen Pumpe die saure Flüssigkeit ab. Um diese sehr zerfliesslichen Krystalle zu reinigen, löst man sie am Besten in einer Mischung von gleichen Theilen absoluten Aether und Schwefelkohlenstoff oder Benzol, schüttelt die Lösung in der Kälte mit Thierkohle, filtrirt, verdunstet das Lösungsmittel ganz langsam und erhält dann schwach gelbe, wohlausgebildete Krystalle einer neuen Säure, die wir Bromdichromsäure nennen wollen. Löst man die Krystalle nochmals und behandelt die Lösung wieder mit Thierkohle, so erhält man nach dem Verdunsten die Verbindung vollkommen farblos.

Die Mutterlauge von der Behandlung mit Schwefelsäure enthält noch einen Theil dieser Substanz neben secundären, harzigen Zeretzungsprodukten und schwefelsaurem Ammon.

Man kann mittelst Aether der Flüssigkeit noch Bromdichromsäure entziehen, die man nach dem Verdunsten zunächst als einen tiefbraungefärbten Syrup erhält, welcher erst nach langem Stehen krystallinisch erstarrt. Man reinigt ebenfalls durch wiederholtes Umkrystallisiren aus dem angegebenen Lösungsmittel unter Anwendung von Thierkohle.

Die Bromdichromsäure ist stickstofffrei. Sie stellt im reinsten Zustande, farblose, tafelförmige Krystalle von beträchtlicher Grösse dar, die auch von Hrn. Ditscheiner gemessen wurden.

Fig. 2.



Prismatisch:

$$a : b : c = 1 : 0.9271 : 0.8146.$$

Beob. Flächen: 100.101.011.

	Beob.	Ber.
100.101 =	50°50'	*
011.011 =	85 40	*
101.101 =	78 50	79°10'
011.101 =	—	64 30
100.011 =	90 20	90 0

Die angegebenen Winkelwerthe sind wegen der meist starken Krümmung und Streifung der Krystallflächen nicht vollkommen genau zu bestimmen gewesen.

Die Bromdichroinsäure ist eine in Wasser sehr leicht lösliche Substanz von stark saurer Reaction, stark saurem, hinterher bitterem Geschmack, die kohlen-saure Salze mit Leichtigkeit zerlegt. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Chloroform. Beim Erhitzen zersetzt sie sich schon unter 100°, wird braun, entwickelt ohne zu schmelzen Bromdämpfe und verbrennt endlich unter Rücklassung von Kohle.

Sie wurde im luftleeren Raume getrocknet und gab bei der Analyse folgende Resultate:

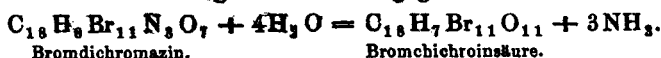
In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	17.09	16.90	—	—	—
H	0.58	0.57	—	—	—
Br	—	—	68.74	69.05	68.89.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{18}H_7Br_{11}O_{11}$, welche verlangt in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
C	16.88	16.99
H	0.54	0.57
Br	68.87	68.89.

Die Bromdichroinsäure hat sich demnach aus dem Bromdichromazin nach folgender Gleichung gebildet



Die wässrige Lösung der Bromdichroinsäure wird durch salpetersaures Silber, Blei u. s. w. gefällt, allein die entstehenden krystallinischen Niederschläge zersetzen sich in der kürzesten Zeit, unter Bildung des betreffenden Brommetalls vollkommen.

Wässrige oder kohlen-saure Alkalien färben die Lösung der freien Säure sehr schnell braun, ebenso wie etwa eine Pyrogallussäurelösung. Es gelingt nur die Salze der Bromdichroinsäure mit alkalischen Erden darzustellen.

Kalksalz. Trägt man in eine kalte, ziemlich concentrirte, wässrige Lösung der Säure kohlen-sauren Kalk nur so lange ein, als die Lösung noch stark reagirt, schüttelt hierauf mit Aether die ungebundene Säure aus, so erhält man nach dem Verdunsten des Wassers unter der Luftpumpe eine krümelige Krystallmasse, die aus mikroskopisch kleinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln, besteht. Das gebildete, sehr hygroskopische Kalksalz färbt sich an der Luft braungelb, muss daher, nachdem man die Mutterlauge entfernt hat, gleich im luftleeren Raume getrocknet und der Analyse unterworfen werden.

Die Analysen wiesen einen Ersatz von 3 H durch 3 ca aus. Die Resultate derselben waren in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{18}H_4Ca_2Br_{11}O_{11}$.
C	16.02	—	—	16.16
H	0.36	—	—	0.29
Br	—	—	65.68	65.84
Ca	—	4.52	—	4.49.

Die wässrige Lösung des Kalksalzes reagirt neutral.

Das Barytsalz, so dargestellt wie das Kalksalz, stellt eine lichtgelb gefärbte, sehr hygroskopische Masse dar, die unter dem Mikroskope aus feinen Nadeln gebildet erkannt wird. Das Salz ist sehr luftempfindlich. Es gab unter der Luftpumpe getrocknet, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_4Ba_2Br_{11}O_{11}$.
Ba	13.98	—	13.87
Br	—	59.18	59.39.

Acetylchlorid wirkt auf Bromdichroinsäure nicht ein.

Erhitzt man ein wässrige Lösung der Bromdichroinsäure mit Natriumamalgam, so wird die anfangs braungelb gefärbte Flüssigkeit nach einigen Stunden vollkommen entfärbt.

Das gebildete Reductionsprodukt lässt sich der angesäuerten Lösung durch Aether nur sehr schwierig entziehen und hinterbleibt nach dem Verdampfen des Aethers als ein saurer, bromfreier, höchst luftempfindlicher Syrup, in welchem erst nach sehr langem Stehen nadelförmige Krystalsätze sich zu bilden beginnen.

Die Krystalle aber lassen sich weder von der zähen Mutterlauge trennen noch in ein zur Analyse brauchbares Salz verwandeln, da die Lösung derselben durch Alkalien u. a. w. gleich verändert wird.

Schmilzt man den Syrup mit etwa der fünffachen Menge Aetzkali in der Silberschale, so tritt stürmische Wasserstoffentwicklung auf und man erhält nach dem Auflösen und Ansäuern der Schmelze und Ausschütteln mit Aether, nach dem Verdunsten desselben einen Syrup, der neben Essigsäure Resorcin enthält.

Das Resorcin wurde an seiner Eisenreaction, seinen äusseren Eigenschaften erkannt und durch die Baeyer'sche Phthalsäurereaction sicher nachgewiesen.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das Bromdichromazin.

Verdünnte Salpetersäure wirkt auf Bromdichromazin kaum ein. Kocht man dieses jedoch mit concentrirter Salpetersäure, so wird dasselbe langsam unter Bildung von Brom und Brompikrin in ein Oel verwandelt, welches der weiteren Einwirkung der Salpetersäure vollständig widersteht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit erstarrt das

Oel zu einer schön krystallisirten Masse, welche mit der Verbindung, die wir durch die Einwirkung von Brom auf Bromdichromazin erhalten haben und die wir gleich beschreiben werden, identisch ist.

Chromsäure oder chromsaures Kali und Schwefelsäure wirken in gleicher Weise.

Uebermangansaures Kali in alkalischer Lösung hingegen zersetzt das Bromdichromazin vollständig.

Einwirkung von Brom und Wasser auf das Bromdichromazin.

Bringt man zu in Wasser vertheiltem Bromdichromazin Brom, so wird dasselbe unter ziemlich starker Gasentwicklung allmählig zersetzt.

Bei gewöhnlicher Temperatur vollendet sich die Reaction erst in mehreren Stunden, im zugeschmolzenen Rohre bei 100° erfolgt sie in wenigen Minuten. An Stelle des Bromdichromazins scheiden sich weisse, glänzende Blättchen eines neuen Körpers aus, die man abfiltrirt, auswäscht, trocknet und zu ihrer weiteren Reinigung in Chloroform löst, welches einen kleinen Theil unzersetzten Bromdichromazins zurück lässt. Durch die langsame Verdunstung des Chloroform kann dieser Körper in grossen, farblosen, starklichtbrechenden Krystallen sofort rein erhalten werden. In dem wässrigen Filtrate von den Krystallen findet sich ausser Bromwasserstoff und Bromammonium nichts vor. Das sich bei der Bildung dieser neuen Substanz entwickelnde Gas ist nur Kohlensäure, vorausgesetzt, dass nicht eine zu grosse Menge von Brom einen Theil des Bromammoniums zersetzt und daraus Stickstoff entwickelt hat.

Wir haben diesen Körper auch immer dann erhalten, wenn wir eine grössere Brommenge als zur Bildung des Bromdichromazins nöthig war, auf das salzsaure Triamidophenol einwirken liessen. Setzen wir so viel Brom zu, dass es auch bei längerem Stehen und Umschütteln nicht mehr verbraucht wurde, so könnten wir die Ausbeute an Bromdichromazin fast auf Null bringen.

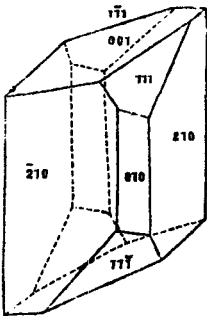
Wir haben uns, um grössere Mengen der neuen Substanz darzustellen, stets des letzteren Weges bedient. Die Reindarstellung dieser Substanz aus der Rohausscheidung erfolgt, wie oben angegeben, nur muss man die Chloroformlösung, welche meist gelb bis gelbroth gefärbt ist, mit Thierkohle entfärben und die erhaltenen Krystalle müssen öfters umkrystallisirt werden, bis man sie farblos erhält.

Lässt man eine nicht zu concentrirte Chloroformlösung dieses Körpers langsam verdunsten, so bilden sich prismenförmige Krystalle, von denen man, um sie wohlausgebildet zu erhalten, die Mutterlauge rasch abgiesst.

Sie sind stark lichtbrechend, farblos und erreichen oft eine bedeutende Grösse.

Die Messung derselben verdanken wir auch der Freundlichkeit des Hrn. Ditscheiner.

Fig. 8.



Krystallsystem: schiefprismatisch.
 $a : b : c = 0.8019 : 1 : 0.7165$ $XZ = 64^\circ 23'$.
 Beobachtete Flächen: 111. 001. 010. 210.

	Beob.	Ber.
$210. \bar{2}10$	$41^\circ 40'$	$42^\circ 2'$
$210. 010$	69 16	69 10
$210. \bar{2}10$	138 35	137 20
$210. 001$	66 10*	—
$001. 111$	50 20*	—
$210. 111$	94 20*	—
$001. 210$	$113 40'$	113 50
$111. 210$	65 5	65 20
$111. 010$	61 40	61 20
$111. 1\bar{1}1$	—	57 20

Die Flächen 001, 201 und 010 sind eben und gut spiegelnd, während 111 gekrümmt, so dass die Winkel dieser Fläche mit andern nur durch wiederholte Messungen genau bestimmt werden konnten.

Die Krystalle sind in kaltem und kochendem Wasser absolut unlöslich. Sie lösen sich leicht und unverändert in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und reinem Aether. In verdünntem oder absolutem Alkohol lösen sie sich, werden aber hierbei theilweise zersetzt. Beim Verdunsten des Alkohol scheidet sich nur ein kleiner Theil der Verbindung unverändert aus, während die grössere Menge in Form eines chloroformartig riechenden, rothbraunen Oeles abgetrennt wird.

Eine ätherische oder alkoholische Lösung dieses Körpers reagirt neutral. Die Krystalle sind geschmacklos, erzeugen aber nach längerer Zeit auf der Zunge ein anhaltendes Brennen. Obzwar die Substanz schon unter siedendem Wasser schmilzt, liegt ihr Schmelzpunkt doch zwischen $107 - 109^\circ \text{C}$. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt ein kleiner Theil, der grössere aber wird unter Bildung von Bromdämpfen und Braunfärbung bei circa 200° total zersetzt. Auf dem Platinblech erhitzt, hinterlässt die Substanz ¹⁾ eine schwerverbrennliche Kohle. Die Analyse dieser krystallwasserfreien, unter der

¹⁾ Die Substanz ist stickstofffrei. Sie wurde zur Analyse mehrmals aus absolutem Aether umkrystallisirt.

Luftpumpe getrockneten Substanz lieferte in Procenten folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	6.83	6.68	6.71	—	—	—
Br	—	—	—	91.08	89.78	90.15.

Diese Zahlen stimmen am besten auf die Formel $C_3 Br_6 O$, welche verlangt:

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
C	6.76	6.74
Br	90.22	90.33.

Die Formel ist die des Hexabromacetons und wir glauben durch die gleich zu beschreibenden Zersetzungsprodukte beweisen zu können, dass der Körper wirklich Hexabromaceton ist.

Wir unterwarfen ihn folgenden Reactionen:

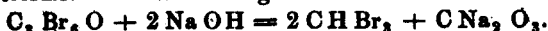
I. Einwirkung der Alkalien. :

Kocht man die Substanz mit verdünntem Aetzkali oder Aetznatron, so bildet sich ein flüchtiges Oel. Um dieses Oel zu erhalten, liessen wir zu 20 Gr. der Substanz in einen geräumigen Kolben nach und nach eine (1:20) verdünnte Lösung von chemisch reinem, kohlenstoffsaurem, aus metallischem Natrium erzeugten Aetznatron zuzufliessen. Beim Kochen destillirt mit den Wasserdämpfen ein schweres Oel, welches einen süsslich-chloroformartigen Geruch besitzt. Die angewandte Substanz verschwindet dabei allmählig. Das Oel hatte nach dem Trocknen über Chlorcalcium den Siedepunkt $151^\circ C.$, das specifische Gewicht 2.79 und ergab einen Bromgehalt, welcher die Identität mit Bromoform zweifellos machte. Es wurde erhalten in 100 Theilen:

Br 94.72 $CH Br_3$ Br 94.81.

Im Destillationsrückstande konnten ausser kohlenstoffsaurem Natron nur Spuren von Bromnatrium und Ameisensäure nachgewiesen werden.

Offenbar sind die letzteren nur secundäre Zersetzungsprodukte des Bromoforms. Die Zersetzung verläuft also nach der Gleichung:



Dieser erfordert aus 20 Gr. Substanz eine Ausbeute von 19.8 Gr. Bromoform. Der Versuch lieferte 15.7 Gr.

Wasser zersetzt das Hexabromaceton bei höherem Druck und höherer Temperatur wie das Aetznatron. Am schnellsten erfolgt die Reaction bei $180^\circ C.$

II. Einwirkung der Salpetersäure.

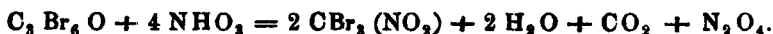
Salpetersäure, auch rothe rauchende, wirkt selbst bei anhaltendem Kochen auf die Verbindung nicht ein. Das Hexabromaceton wird hierbei gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert aus.

Im zugeschmolzenen Rohre durch einige Stunden auf 150° erhitzt, zerfällt die Substanz durch die Einwirkung der Salpetersäure. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Kohlensäure und Untersalpetersäure, im Rohre verbleibt ein schweres Oel und noch unverbrauchte Salpetersäure. Nach der Trennung von der Säure erstarrt das Oel bei niederer Temperatur und kann leicht an seinen äussern Eigenschaften, sowie an seinem Bromgehalt als Brompikrin erkannt werden.

Wir erhielten in Procenten:

Br 80.74 CBr₃ (NO₂) Br 80.53.

Die Zersetzung lässt sich also durch folgende Gleichung ausdrücken:



III. Einwirkung von Ammoniak.

Durch Behandlung des Pentabromacetons mit Ammoniak erhielt Cloëz ¹⁾ neben Bromoform Dibromacetamid. Es war daher zu erwarten, dass das Hexabromaceton bei gleicher Behandlung Tribromacetamid liefern werde. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Es erfolgt die Bildung desselben quantitativ und ohne Entstehung von secundären Produkten, wenn man trocknes Ammoniakgas durch eine Röhre über das in einem Schiffechen befindliche Hexabromaceton leitet. Dasselbe erwärmt sich zunächst, schmilzt und es beginnt die Destillation eines Oeles, welches leicht als Bromoform erkannt wurde. Die anfänglich geschmolzene Masse erstarrt dann wieder und man muss um alles Bromoform zu entfernen, so lange erwärmen bis sich das gebildete Tribromacetamid zu verflüchtigen beginnt. Nach dem Auskühlen der Röhre erstarrt das gebildete Produkt zu einer gelblich-weissen krystallinischen Masse, die man zu ihrer Reinigung in viel Wasser oder in verdünntem Weingeist löst und mit etwas Thierkohle entfärbt. Nach dem Abfiltriren und Auskühlen krystallisirt die Verbindung in schönen, weissen Blättchen vom Aussehen der Benzoesäure, die falls sie nicht vollkommen rein sein sollten, nochmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden. Die Analysen der bei 105° getrockneten Substanz gaben:

	I.	II.	III.	IV.
C	8.21	—	—	—
H	0.75	—	—	—
Br	—	81.10	80.98	—
N	—	—	—	4.56

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXII, 121.

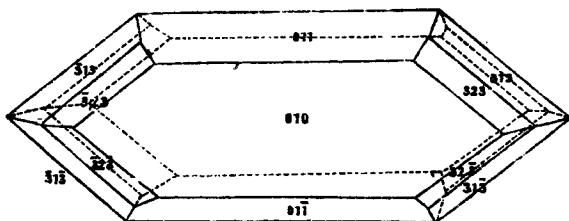
Diese Zahlen stimmen mit denen des Tribromacetamid vollkommen:

	$C_2 Br_3 O NH_2$.	Gefunden im Mittel.
C	8.10	8.21
Br	81.08	81.04
N	4.72	4.56
H	0.67	0.75

Das Tribromacetamid schmilzt unter kochendem Wasser und löst sich in demselben ziemlich schwierig auf. Es ist in kaltem Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff schwer, in der Siedhitze jedoch darin leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether.

Aus einer nicht zu concentrirten Lösung desselben in Benzol, kann man das Tribromacetamid, beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels unter einer Glocke, in grossen schönen Krystallen erhalten, die ebenfalls Hr. Ditscheiner freundlichst einer Messung unterzog.

Fig. 4.



Krystallsystem: prismatisch.

$a : b : c = 1 : 0.8911 : 0.5232$.

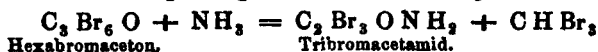
Beob. Flächen $010 \cdot 011 \cdot 323 \cdot 313$.

	Beob.	Ber.
$011 \cdot 010 =$	$59^\circ 35'$	*
$011 \cdot 0\bar{1}1 =$	$60 \ 51$	$60^\circ 50'$
$313 \cdot 010 =$	$80 \ 10$	*
$323 \cdot 010 =$	$70 \ 48$	$70^\circ 50'$
$011 \cdot 31\bar{1} =$	$32 \ 57$	$33 \ 10$
$011 \cdot 323 =$	$27 \ 22$	$27 \ 40$
$313 \cdot 31\bar{3} =$	$121 \ 40$	$121 \ 38$
$313 \cdot 3\bar{1}3 =$	$19 \ 49$	$19 \ 40$
$323 \cdot 32\bar{3} =$	$113 \ 29$	$113 \ 38$
$323 \cdot 3\bar{2}3 =$	$38 \ 16$	$38 \ 20$

Das Tribromacetamid hat anfänglich einen süßen Geschmack, erzeugt jedoch nach einiger Zeit auf der Zunge ein heftiges Brennen.

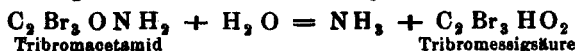
Die Lösungen desselben reagiren neutral. Es verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren. Der Schmelzpunkt liegt bei 119—121°. Auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt es, sublimirt theilweise, während die grössere Menge unter Abgabe von Brom und Bildung von Bromwasserstoff und Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Koble sich total zersetzt. Das Tribromacetamid lässt sich nicht unzersetzt destilliren, in einem indifferenten Gasstrom ist es aber unzersetzt flüchtig.

Seine Entstehung erfolgt nach der Gleichung:



Das Tribromacetamid wird durch Alkalien beim Kochen zerlegt. Die Produkte der Reaction sind Bromoform, Ammoniak und Kohlensäure.

Schwefelsäure erzeugt daraus schwefelsaures Ammon und Tribromessigsäure nach der Gleichung:



Wir haben die Spaltung in der Weise ausgeführt, dass wir Tribromacetamid mit einem Gemisch von circa 3 Theilen SH_2O_4 und 2 Theilen H_2O in einem Kolben mit Rückflusskühler durch mehrere Stunden auf einer Temperatur von 130—140° C. erhielten. Das Tribromacetamid wird hierbei gelöst, die Lösung färbt sich lichtgelb und es scheidet sich, vorausgesetzt, dass eine grössere Menge von Tribromacetamid verwendet wurde, ein schweres Oel ab, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit krystallinisch erstarrt. War die Menge der Substanz aber gering, so unterbleibt die Abscheidung des Oeles und es erfüllt sich die Flüssigkeit beim Erkalten mit schönen, nadelförmigen Krystallen, die man auf einem Trichter sammelt und von der überschüssigen SH_2O_4 durch Absaugen mit der Pumpe befreit.

Die Krystalle werden zu ihrer Reinigung am besten aus absolutem Aether umkrystallisirt, man bekommt nach dem Verdunsten desselben unter dem Recipienten der Luftpumpe nach einigen Tagen schöne Krystalle von Tribromessigsäure, die den Schmelzpunkt von 128—130° C. zeigen und alle Eigenschaften besitzen, wie sie zuletzt von L. Schäffer ¹⁾ angegeben wurden.

Durch Alkalien wurde dieselbe in Bromoform und Ameisensäure zerlegt.

Die Brombestimmung ergab in Procenten:



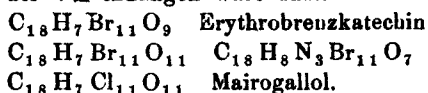
¹⁾ Diese Berichte IV, S. 882.

Eine Constitutionsformel des Bromdichromazins, sowie seines Derivates, der Bromdichroinsäure aufzustellen, geht wohl darum nicht an, weil die Bildung des Hexabromacetons das Produkt einer viel zu tief gehenden Reaction ist und der Umstand, dass aus der Bromdichroinsäure Resorcin entsteht, allein nicht genügt, irgend eine Formel zu rechtfertigen. Wohl aber dürfte die Bromdichroinsäure und mit ihr das Bromdichromazin im nächsten Zusammenhange mit den von Stenhouse ¹⁾ durch die Einwirkung von Chlor und Brom auf das Pyrogallol und die Gallussäure erhaltenen Körpern stehen.

Stenhouse erhielt durch die Einwirkung von Brom auf das Pyrogallol eine Verbindung, welcher er die Formel $C_{18}H_4Br_{14}O_6$ (Xanthogallol) giebt, diese konnte er durch Behandlung mit NaOH in die Verbindung $C_{18}H_7Br_{11}O_9$ überführen.

Die Einwirkung von Chlor auf die Gallussäure lieferte ihm die Verbindung $C_{18}H_7Cl_{11}O_{11}$ (Mairogallol).

Die Reihe der Verbindungen wäre dann

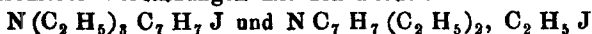


Die Bromdichroinsäure wäre dann die dem Mairogallol entsprechende Bromverbindung, während das Bromdichromazin vielleicht ein Azoprodukt der Bromdichroinsäure darstellt.

Wien, Univ. Laborat. des Prof. v. Barth.

296. A. Ladenburg: Ueber Ammoniumverbindungen. (Eingegangen am 15. Juni.)

Zur Bestätigung der von mir vertretenen Ansicht von der Existenz zweier isomerer Verbindungen mit den Formeln



und zur Widerlegung der von V. Meyer vorgebrachten Behauptung, die Verschiedenheit im Verhalten der zwei Körper gegen HJ beruhe auf der Verunreinigung des einen mit einem Harz oder dergl. führe ich folgenden Versuch an:

Eine Lösung von Triäthylbenzylammoniumchlorür, welche in der früher von mir ausführlich beschriebenen Weise dargestellt und gereinigt worden war, wurde mit Hilfe von Silberoxyd und Jodwasserstoffsäure in das entsprechende Jodür verwandelt, und die erhaltene neutrale Lösung auf dem Wasserbad etwas eingedampft. Von der so gewonnenen mässig concentrirten, ganz klaren und keine Spur eines

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. CLXXVII, 190 u. CLXXIX, 285.