

der Cyanreste in Carboxyle könnte man die Bezeichnung „Säure“ einführen, z. B. **Hydrazulmcarbonsäure**

Unsere Untersuchungen lassen nun noch Schlüsse und Vermuthungen zu über die Constitution der übrigen Harnsäurederivate, namentlich des Alloxans und der Harnsäure selbst. Mit derartigen Betrachtungen wollen wir jedoch noch zurückhalten, bis es uns gelungen sein wird, neue Stützen für unsere Theorie durch die synthetische Entwicklung weiterer Glieder der Harnsäuregruppe zu finden. Weitere Versuche in dieser Richtung behalten wir uns daher vor und bemerken nur, dass wir zunächst darauf ausgehen werden, durch Aufbau von Derivaten von der Stufe  $C_5$  der Harnsäure noch näher zu rücken, als uns dies bereits gelungen ist. Als nächstliegenden Weg, dieses Ziel zu erreichen, haben wir uns vorgezeichnet: Einwirkung von Cyan auf Amide oder Ammoniaksalze organischer Säuren, namentlich der Cyanwasserstoffsäure.

Kiel, den 26. November 1871.

## 278. Victor Meyer und Otto Stüber: Zur Substitution der aromatischen Amine.

(Eingegangen am 11. December.)

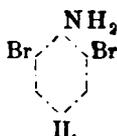
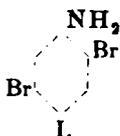
Vor einiger Zeit hat der Eine von uns\*) gezeigt, dass bei der Substitution der aromatischen Amine durch Cl, Br, J und  $NO_2$  die substituierenden Gruppen an das dem  $NH_2$  benachbarte Kohlenstoffatom des Benzols treten, und diese Regelmässigkeit wurde an den durch direkte Substitution des Anilins und Toluidins entstehenden Derivaten nachgewiesen. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Grenzen der Gültigkeit dieser Regel kennen zu lernen, indem wir versuchten, die Prozesse aufzuklären, welche stattfinden, wenn anders wirkende Kräfte sich der anziehenden Wirkung, die die Amidgruppe auf Cl, Br u. s. w. ausübt, entgegenstellen, und zwar haben wir als entgegenwirkende Kraft die Abstossung benutzt, die 2 Bromatome beim Eintritt in das Benzol\*\*) auf einander ausüben.

Die Frage, mit deren Lösung wir uns zunächst beschäftigt haben, ist kurz die folgende: Durch Bromirung von Anilin resp. Acetanilid entsteht das 1, 2 Bromanilin, und diese Verbindung geht durch weitere Einwirkung des Broms in Dibromanilin über. Welches ist nun die Constitution des so entstehenden Dibromanilins? Offenbar ist die Frage für das erwähnte Thema von hohem Interesse, denn es stehen hier zwei entgegengesetzt wirkende Kräfte einander gegenüber, und

\*) Ann. Ch. Pharm. 156, S. 286. Zeitschr. Chem. 1871, S. 191.

\*\*) V. Meyer, Ann. Ch. Pharm. 156, S. 281.

der Versuch musste entscheiden, welche von beiden überwiege. Das durch direkte Bromirung des Benzols entstehende Dibrombenzol besitzt bekanntlich nach den Versuchen des Einen von uns die Stellung 1, 4; wenn nun bei der Bildung des Dibromanilins die diese Stellung veranlassende Abstossung der Bromatome überwiegt, so muss das Dibromanilin die in der mit I bezeichneten Formel ausgedrückte Stellung besitzen; überwiegt dagegen die Anziehung der Amidgruppe, so muss auch das zweite Bromatom sich ihr benachbart stellen, d. h. das Dibromanilin erhält die Formel II:



Im ersten Falle wäre das Dibromanilin das Amidderivat des bekannten festen Dibrombenzols, im zweiten Falle würde sich das Dibromanilin von einem andern Dibrombenzol ableiten; wir mussten daher die  $\text{NH}_2$  Gruppe im Dibromanilin durch Wasserstoff ersetzen und das so entstehende Dibrombenzol untersuchen. Diese Frage schien nun schon im Voraus entschieden zu sein. Man nahm nämlich bisher an, dass das durch Nitrirung des festen (1, 4) Dibrömbenzols und Reduction der Nitrogruppe zu  $\text{NH}_2$  entstehende Dibromanilin mit dem gewöhnlichen Dibromanilin identisch sei; Kekulé sagt z. B. in seinem Lehrbuch bei der Beschreibung des gewöhnlichen Dibromanilins (II., S. 635): „Riche und Bérard erhielten dieselbe Substanz, indem sie Mononitrobibrombenzol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium behandelten.“ Hiernach wäre die Regel von der Anziehung der Amidgruppe mit Brom, für bereits bromhaltige Amine wenigstens, umgestossen; denn das feste Dibrombenzol kann, wegen seiner symmetrischen Constitution (1, 4) nur ein einziges Amidderivat liefern (Formel I), in welchem also das eine Bromatom dieser  $\text{NH}_2$  Gruppe nicht benachbart steht. Allein wir waren von der Richtigkeit unserer Regel so überzeugt, dass wir uns eher entschliessen konnten, die vorliegenden Versuche für irrthümlich zu halten. Unsere Versuche haben diese Vermuthung durchaus bestätigt, wir fanden nämlich, dass sich das Dibromanilin aus Anilin nicht vom festen, sondern von einem flüssigen Dibrombenzol ableitet und dass dasselbe daher verschieden von dem von Riche und Bérard erhaltenen ist. (Uebrigens heben Riche und Bérard\*) selbst die Identität beider Verbindungen keineswegs mit grosser Bestimmtheit hervor; sie geben über die Eigenschaften ihres Dibromanilins nichts an und sagen nur, dass sie im Wesentlichen mit dem des gewöhnlichen Dibromanilins übereinstimmen.)

\*) Compt. rend. 59 S. 142.

Das zu unseren Versuchen verwandte Dibromanilin wurde auf die gewöhnliche Art, durch Schütteln von reinem, unter Wasser vertheiltem Acetanilid mit 4 Atomgewichten Brom, und Zersetzen des so erhaltenen Dribromacetanilids mit alkoholischer Kalilösung erhalten. Nimmt man nicht zu grosse Mengen auf einmal in Arbeit und vermeidet man, durch langsamen Zusatz des Broms, jede Erwärmung, so gelingt es leicht, die hierbei sonst so lästige Harzbildung gänzlich zu vermeiden. Um aus dem Dibromanilin die  $\text{NH}_2$  Gruppe zu entfernen, trugen wir dasselbe in mit salpetriger Säure nahezu gesättigten Alkohol ein; die Reaction beginnt schon in der Kälte und wird durch Erwärmen vollendet; unter Entwicklung von Stickstoff und Aldehyd färbt sich die Flüssigkeit tief braunroth und Wasser fällt aus der erkalteten Lösung ein dunkles Oel, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen von gleichzeitig gebildetem Harz getrennt, getrocknet und rectificirt wurde. Die so erhaltene Verbindung ergab bei der Analyse die Zusammensetzung  $\text{C}_6 \text{H}_4 \text{Br}_2$ , sie ist also ein flüssiges Dibrombenzol; dasselbe bildet eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von dem angenehmen Geruche der gebromten Benzole, die bei ca.  $215^\circ \text{C}$ . (uncorr.) siedet. Es erstarrte nicht in einer Kältemischung von Chlorcalcium und Eis, die die Temperatur  $-28^\circ \text{C}$ . hatte, auch nicht als es in derselben stehend, mit einem scharfen Glasstabe berührt wurde, oder als man mit demselben bei dieser Temperatur innerhalb der Flüssigkeit an den Wänden des Gefässes kratzte; das Oel blieb vielmehr bei dieser niedrigen Temperatur vollkommen dünnflüssig.

Beim Rectificiren des Dibrombenzols beobachteten wir die Bildung nadelförmiger Krystalle in den zuletzt übergehenden Tropfen der Flüssigkeit; dieselben wurden abgepresst und zeigten nun den Schmelzpunkt von ca.  $115^\circ \text{C}$ .; ihre Menge betrug kaum einige Milligramme. Wir vermutheten, dass dieselben eine neue Modification des Tribrombenzols darstellen, die ihre Entstehung einer Verunreinigung des angewandten Dibromanilins mit Tribromanilin verdanken. Diese Vermuthung ist von dem Einen von uns durch einen direkten Versuch bestätigt worden. (S. die folgende Abhandlung.)

An der Verschiedenheit des von uns erhaltenen flüssigen Dibrombenzols von dem bekannten, prachtvoll krystallisirten, bei  $+89^\circ$  schmelzenden 1, 4 Dibrombenzol kann nach dem Gesagten nicht gezweifelt werden, und es ist hierdurch die Verschiedenheit des von Riche und Bérard aus festem Dibrombenzol erhaltenen Dibromanilins von dem gewöhnlichen Dibromanilin bewiesen. Von den oben aufgestellten Formeln ist somit die unserer Regel widersprechende Formel I widerlegt; sollte nun, wie es uns äusserst wahrscheinlich ist, die Formel II wirklich die Constitution des Dibromanilins ausdrücken, so muss die Stellung der Bromatome in unserem flüssigen Dibrombenzol die des Isoxylols 1, 3 sein. Leider ist es uns nicht ge-

lungen, diese Ansicht experimentell zu beweisen. Wir haben nämlich versucht, das flüssige Dibrombenzol, wie früher das feste, zu methylieren; allein wir fanden bei demselben die schon mehrfach, und zwar bei 1, 3 Verbindungen, beobachtete Eigenschaft, der Fittig'schen Methode der Methylierung nicht zugänglich zu sein. (Ein gleiches Verhalten wurde von Ador und V. Meyer beim 1, 3 Bromtoluol und 1, 3 Brombenzoesäuremethyläther, und von Engler beim 1, 3 Brombenzonnitril nachgewiesen). Wir beobachteten bei dem Versuche, das flüssige Dibrombenzol zu methylieren, genau die Vorschrift von Fittig, welche auch bei dem festen Dibrombenzol ein so günstiges Resultat ergeben hatte; die vollkommen getrocknete Mischung von flüssigem Dibrombenzol und Jodmethyl wurde in trockenem Aether mit Natrium in Berührung mehrere Tage in der Kälte sich selbst überlassen. Es schied sich eine nicht unbeträchtliche Salzmenge ab, die indessen hauptsächlich von der Zersetzung des Jodmethyls herrührte; eben so wenig konnte durch Erwärmen der Mischung im Wasserbade eine Betheiligung des Dibrombenzols an der Reaction erzielt werden. Es wurde endlich nach einigen Tagen die ätherische Flüssigkeit filtrirt, der Aether im Wasserbade abdestillirt, das hinterbleibende Oel gewaschen, getrocknet und mit eingesenktem Thermometer destillirt; dasselbe enthielt keine Spur eines Kohlenwasserstoffs der Benzolreihe, denn schon die zuerst übergehenden Tropfen sanken im Wasser unter. Dennoch hatte das Dibrombenzol durch die Einwirkung des Natriums eine Veränderung erfahren; dasselbe hatte einen widerwärtigen Geruch angenommen und ging nicht vollständig bei  $213^{\circ}\text{C}$  über, sondern zuletzt stieg das Thermometer über  $250^{\circ}$ , wobei ein ekelhaft riechendes, bräunliches Oel überging; dasselbe trat nur in geringer Menge auf und wir standen von der Untersuchung desselben ab. Ist es uns demnach auch nicht gelungen, die benachbarte Stellung auch des zweiten Bromatoms gegen die  $\text{NH}_2$  Gruppe im Dibromanilin mit Sicherheit nachzuweisen, so beweisen unsere Versuche doch mit voller Bestimmtheit, dass, entgegen den bisher vorliegenden Angaben, eine Abstossung der Bromatome, wie wir sie im gewöhnlichen Dibrombenzol beobachten (1, 4), beim Dibromanilin nicht stattfindet; dieselben dienen daher, wenn auch in beschränkterem Maasse, der obigen Regel zur Bestätigung. —

Es liegen bereits 2 Angaben über flüssiges Dibrombenzol in der Literatur vor. Griess\*) erhielt ein solches durch Erhitzen des  $\beta$  Diazobrombenzolperbromids ( $\alpha$  nach Hofmann'scher Nomenclatur) mit Soda, von welchem er nur angiebt, dass dasselbe ein in der Kälte nicht erstarrendes Oel bildet. Ferner beobachtete Riese\*\*),

\*) Jahresber. 1867, S. 609.

\*\*) Diese Berichte II. S. 61, ferner Dissertation, 1869. Zürich.

dass bei der Darstellung des festen Dibrombenzols sich ein flüssiges Isomeres in sehr geringer Menge bildet. Dasselbe erstarrt, wenn man es in einer Kältemischung mit einem scharfen Glasstabe berührt, schmilzt bei  $-1^{\circ}\text{C}$  und siedet bei ca.  $214^{\circ}$ . Der Siedepunkt dieses Körpers stimmt demnach mit dem unserer Verbindung ziemlich genau überein, während dagegen die letztere in der Kälte nicht erstarrt. Um die Substanz noch weiter mit der Riese'schen vergleichen zu können, haben wir dieselbe nitriert. Riese erhielt durch Auflösen seines Dibrombenzols in rauchender Salpetersäure ein in radial gruppirten Nadeln krystallisirendes, bei  $58^{\circ}\text{C}$ . schmelzendes Mononitroderivat. Riese giebt an, dass sich sein Dibrombenzol in der concentrirtesten Salpetersäure unter spontaner Erwärmung leicht auflöst. Unsere Verbindung zeigte beim Eintragen in äusserst stark rauchende Salpetersäure (rothe rauchende Säure des Handels, die durch einen Luftstrom entfärbt war) keine bemerkbare Reaction. Beim Erwärmen löste sie sich und beim Erkalten schieden sich prachtvolle, lange, concentrisch gruppirte Nadeln ab, die sich auf Zusatz von Wasser vermehrten und die durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt wurden. Die Verbindung bildet dann feine, verfilzte, glänzende Nadeln von lichtgelber Farbe.

Der Schmelzpunkt lag bei  $60$  bis  $61^{\circ}\text{C}$ . Derselbe ist dem der Riese'schen Verbindung ( $58^{\circ}$ ) so nahe, dass wir glaubten, eine geringe Verunreinigung habe den Schmelzpunkt unserer Substanz etwas verändert. Allein wir fanden denselben nach 3maligem Umkrystallisiren aus Alkohol genau bei derselben Temperatur  $60-61^{\circ}\text{C}$ . Man sieht, dass die beiden Dibrombenzole manche Verschiedenheiten zeigen, so namentlich das Verhalten in niederer Temperatur, ferner gegen Salpetersäure und in Bezug auf den Schmelzpunkt der Nitroproducte, während andererseits die Siedepunkte der Substanzen, sowie die Form der Nitroproducte übereinstimmen. —

Wir wollen noch erwähnen, dass wir, um Versuche in der nämlichen Richtung über das Verhalten der Nitrogruppe anzustellen, das aus Binitrobenzol entstehende  $\alpha$  Nitranilin weiter zu nitriren versucht haben, bisher aber ohne Erfolg. Dasselbe wird von rauchender Salpeterschwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen, sondern nur in das Salz umgewandelt; erwärmt man gelinde, so tritt eine Reaction ein, allein die erkaltete, rothgelbe Flüssigkeit scheidet beim Fällen mit Eis nur ein gelbes, klebriges Harz ab, aus welchem wir kein krystallisirtes Produkt erhalten konnten. In der Hoffnung, bessere Resultate zu erhalten, haben wir sodann das  $\alpha$  Nitranilin vor der Nitrirung acetylirt. Reibt man  $\alpha$  Nitranilin mit der berechneten Menge Chloracetyl in einer Reibeschale zusammen, so erhält man unter heftiger Reaction eine feste Masse, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht rein erhalten wird. Das

so gewonnene  $\alpha$ Nitroacetanilid bildet hellgelbe, stark glänzende Blättchen, die bei  $141 - 143^{\circ}$  C. schmelzen. (Das bisher bekannte  $\beta$ Nitroacetanilid, das man durch Nitriren von Acetanilid erhält, schmilzt nach Rudnew\*) bei  $207^{\circ}$  C.). Auch aus dieser Verbindung haben wir bisher kein wohlcharakterisirtes Nitroproduct erhalten können, doch setzen wir die Versuche in dieser Richtung fort.

Wir bemerken schliesslich, dass wir gegenwärtig das Dibromanilin von Riche und Bérard (aus festem Dibrombenzol) untersuchen, um seine Verschiedenheit vom gewöhnlichen Dibromanilin direkt zu zeigen.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, Dec. 1871.

### 279. Otto Stüber: Ueber das Tribromanilin.

(Eingegangen am 11. December.)

In der vorstehenden Mittheilung wurde eines in Nadeln krystallisirenden, bei  $115^{\circ}$  C. schmelzenden, Körpers erwähnt, welcher sich als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dibrombenzol aus Dibromanilin gebildet hatte, und der seiner Entstehungsweise nach für eine neue Modification des Tribrombenzols gehalten werden musste. Um diese Vermuthung zu prüfen, habe ich auf Anregung des Hrn. Professor V. Meyer versucht, aus dem Tribromanilin die  $\text{NH}_2$  Gruppe nach der Griess'schen (neuerdings von Wroblewsky modificirten) Methode zu eliminiren, um so ein Tribrombenzol zu erhalten und dasselbe mit dem vorher erhaltenen Körper vergleichen zu können.

Tribromanilin, durch Behandlung von salzsaurem Anilin mit Brom erhalten, wurde in kleinen Portionen in Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt war, eingetragen. Die Reaction beginnt schon in der Kälte; erwärmt man die Flüssigkeit, so entwickeln sich Ströme von Stickstoff und Aldehyd und beim Erkalten scheiden sich reichlich lange, seidenglänzende, braune Nadeln aus; dieselben werden abfiltrirt und aus dem Filtrat das Gelöstgebliebene durch Fällen mit Wasser oder durch weiteres Eindampfen gewonnen. Es gelingt nicht, selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren, den Farbstoff zu entfernen; der Körper wurde daher abgepresst und destillirt. Durch Umkrystallisiren des Destillats aus siedendem Alkohol erhält man die Substanz leicht in feinen, blendendweissen Nadeln, welche in ihrem Habitus mit dem vorher (S. 958) erhaltenen Körper so vollständig übereinstimmen, dass an der Identität nicht gezweifelt werden konnte. Der Körper schmilzt im reinen Zustande bei  $118,5^{\circ}$  C. und löst sich wenig in kaltem, schwierig selbst in siedendem Alkohol.

\*) Ztschr. Ch. 1871, S. 202.