

selben mit den andern Benzolderivaten auch für diese entschieden, welche Classe von Verbindungen der Ortho-, welche der Para-, welche der Metareihe angehören. Eins der wichtigsten Probleme würde gelöst sein.

### 102. Ludw. Remmers: Ueber einige neue Derivate bromirter Aniline.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXXV; eingeg. am 14. Februar.)

Die HH. Hübner und Retschy veröffentlichten vor einiger Zeit in diesen Berichten (VI, 795) eine Abhandlung: Ueber Amidobenzol und eine einfache Darstellung des Metadiamidobenzols (Schmelzp. 102—103°). Ich hatte gleichzeitig über denselben Gegenstand gearbeitet, ferner auch die höher bromirten Aniline in den Kreis meiner Betrachtung gezogen und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt, die, soweit sie von jenen Herrn beschrieben worden sind, nur in einigen wenigen Punkten davon abweichen.

Die Bromirung von Acetanilid ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Versetzt man die in Wasser gelöste oder suspendirte Substanz langsam unter guter Kühlung mit Brom, so entsteht unter allen Umständen neben viel Mono- wenig Dibromacetanilid, deren Trennung durch Krystallisation nicht bewerkstelligt werden konnte. Vernachlässigt man gute Kühlung, so bewirkt schon die durch die Reaction entstehende Wärme, dass die gebildete Bromwasserstoffsäure das noch unangegriffene Acetanilid unter Aufnahme eines Moleküles Wasser in seine Componenten, in Essigsäure und Anilin, zerlegt, welches Letzteres sich mit dem nach und nach zugefügten Brom zu Tribromanilin verbindet; es entsteht folglich neben Mono- und Dibromacetanilid stets Tribromanilin. Letzteres wird ausschliesslich gebildet beim Einfügen von Brom in eine alkoholische Lösung von Acetanilid, ferner auch beim mässigen Erwärmen der wässrigen Lösung, wobei gleichzeitig das Auftreten von Bromanil in bedeutender Quantität beobachtet wurde. Es ist auch mir bei vielen auf verschiedene Weise ausgeführten Versuchen nicht gelungen, das Bromanil in seine Gemengtheile, in Tri- und Tetrabromchinon, zu spalten.

Leicht dagegen gelingt die Darstellung von Monobromacetanilid beim langsamen Eintragen der theoretisch berechneten Menge Brom in eine Lösung von Acetanilid in Eisessig. Versucht man die weitere Bromirung bei Anwendung derselben Methode auszuführen, so ist stets, je nach dem Grade der Temperatur, entweder noch viel Monobromacetanilid oder Tribromanilin vorhanden.

Tribromacetanilid oder die noch höher bromirten Derivate konnten durch Bromiren von Acetanilid überhaupt nicht erhalten werden. Ich

habe demzufolge Mono-, Di- und Tribromacetanilid durch Acetylierung der entsprechenden Bromaniline dargestellt. Die auf diese Weise erhaltene Monobromverbindung ist natürlich mit der durch Bromiren von Acetanilid in essigsaurer Lösung dargestellten identisch.

Zur Herstellung der verschiedenen Bromaniline wurde nach dem Verfahren von Mills und Griess das beim Eintragen von Brom in in Wasser suspendirtes Acetanilid gewonnene und Mono- und Dibromacetanilid und Tribromanilin enthaltende Produkt mit starker Natronlauge digerirt und dann im Wasserdampfstrom destillirt, welche Methode mir, entgegen einigen anderen Angaben, vorzügliche Ausbeute lieferte. Die entstandenen Mono-, Di- und Tribromanilin werden auf bekannte Weise mittelst Salzsäure getrennt.

Das so erhaltene Monobromanilin vom Schmelzpt.  $63.5^{\circ}$  wurde acetylirt und dann nitritt.

Nitrobromacetanilid,  $C_6H_3BrNO_2 \cdot NHC_2H_3O$ , bildet lange, schwefelgelbe Nadeln, die bei  $102^{\circ}$  schmelzen (Hübner und Retschy gaben  $104^{\circ}$  an) und leicht zu grünlichgelb gefärbten, glänzenden Nadeln sublimiren. Die Analyse ergab:

Theorie.	Versuch.
Brom 30.88	31.17.

Aus diesem Körper wurde mittelst Natronlauge nach dem bei der Darstellung der Bromaniline benutzten Verfahren Nitrobromanilin,  $C_6H_3Br_2NO_2 \cdot NH_2$ , gewonnen. Dasselbe, ein indifferenten Körper, krystallisirt in goldgelb gefärbten Nadeln, die bei  $112^{\circ}$  (Hübner und Retschy  $110^{\circ}$ ) schmelzen, unzersetzt sublimiren, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Theorie.	Versuch.		
	I.	II.	III.
$C_6 - 72 = 33.18$	33.56	33.06	—
$H_5 - 5 = 2.30$	2.87	2.41	—
$N_2 - 28 = 12.90$	—	—	12.58
$Br - 80 = 36.86$	—	—	36.84
$O_2 - 32 = 14.76$	—	—	—
<u>217 = 100.00.</u>			

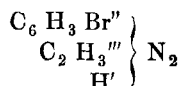
Hieraus wurde durch nascenten Wasserstoff mittelst Zinn und Salzsäure Bromphenylendiamin,  $C_6H_3Br(NH_2)_2$ , gewonnen. Die Base krystallisirt in kleinen Nadeln, schmilzt bei  $63^{\circ}$ , ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Theorie.	Versuch.
Brom 42.78	42.43.

Das salzsaure Salz bildet in Wasser ausserordentlich leicht, in conc. Salzsäure schwer lösliche farblose Nadeln, die sich an der Luft und im Licht leicht etwas röthen. Das Platindoppelsalz ist in Wasser

leicht löslich und leicht zersetzbar, sodass nur schwierig gut ausgebildete Krystalle zu erhalten sind. Das schwefelsaure Salz bildet kleine farblose Blättchen, ist in kaltem Wasser wenig, leichter in kochendem löslich.

Hobrecker <sup>1)</sup> erhielt bei der Reduction der Nitracetverbindungen der Homologen des Anilins, unter Austritt eines Moleküls Wasser, Körper, die dem von Hofmann zuerst entdeckten Aethenyldiphenyldiamin analog sind; während beim Nitracetanilid selbst die Reaction normal verlief, indem unter gleichzeitiger Entfernung der Acetylgruppe Phenylendiamin gebildet wurde. Constatirt ist dies von Hobrecker bei den Körpern, die aufgefasst werden können als aus dem Nitracetanilid durch Vertretung von Wasserstoff durch Amid- oder Methylgruppen entstanden; es war nun vielleicht von einigem Interesse, zu untersuchen, ob schon die Einfügung eines Broms genügt, diese Reaction zu Wege zu bringen. Ich habe daher Nitrobromacetanilid mittelst Zinn und Salzsäure einer energischen Wasserstoffentwicklung unterworfen. Nach dem Entzinnen wurde das salzsaure Salz durch Natronlauge zersetzt, die entstandene Base zur Reinigung in das essigsaure Salz verwandelt und nun durch Ammoniak vollständig rein abgeschieden. Die Analyse der freien Base sowohl, wie des Platindoppelsalzes gab Zahlen, die für die Formel



stimmen. Dies Aethenylbromphenyldiamin bildet kleine, undeutliche Nadeln, aus heissem Wasser krystallisirt, Blättchen, löst sich in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht auf und ebenso in Alkalien. Sein Schmelzpunkt wurde bei 206<sup>o</sup> beobachtet.

Das Chlorid ist ausserordentlich leicht in Salzsäure sowohl, wie in Wasser löslich, bildet beim langsamen Verdunsten der Lösung derbe Nadeln von etwas röthlicher Farbe.

Das Nitrat: schwer lösliche, farblose, sternförmig gruppirte Nadeln.

Das Platindoppelsalz: röthliche Nadeln, schwer zersetzbar, in Wasser leicht, in Alkohol und besonders in Aether schwer löslich.

Das bei 79.5<sup>o</sup> schmelzende Dibromanilin wurde gleichfalls acetylirt, wozu mehrtägiges Kochen mit Eisessig erforderlich ist, und es entstand Dibromacetanilid,  $\text{C}_6 \text{H}_3 \text{Br}_2 \text{NH} \cdot \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}$ , in langen weissen Nadeln oder in kleinen farblosen Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 146<sup>o</sup> krystallisirend.

Nitrit liefert dasselbe ein bei 209<sup>o</sup> schmelzendes, in Alkalien leicht lösliches, in feinen, gelbgefärbten Nadeln krystallisirendes Nitrodibromacetanilid  $\text{C}_6 \text{H}_2 \text{Br}_2 \text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 920.

	Theorie.	Versuch.
C	28.40	28.44
H	1.77	1.94
Br	47.33	47.18.

Bei der Behandlung dieses Körpers mit Alkali tritt die von Andreoni und Biedermann <sup>1)</sup> für Nitroacetylnaphtylamin zuerst beobachtete Reaction ein, indem unter Abspaltung von Ammoniak ein Dibromnitrophenol gebildet wurde. Das Silbersalz desselben ist ein carmoisinrothes Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich ist und durch Kochen mit Alkohol zersetzt wird. Das Kali- und Natronsalz bildet rothe, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliche Nadeln; das Ammoniumsalz kleine, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Leider steht mir augenblicklich wenig dieser Säure zur Verfügung, sodass ich ihre vollständige Identität mit einem der beiden bekannten Dibromnitrophenole nicht mit absoluter Sicherheit feststellen kann. Dem Aussehen und dem Verhalten ihrer Salze zufolge scheint sie jedoch mit dem von Körner durch Nitriren von Dibromphenol und von Brunck durch Bromiren von gew. Nitrophenol erhaltenen Dibromnitrophenol identisch zu sein. Ist dies in der That der Fall, so wäre es eine neue Bestätigung der kürzlich von Wurster <sup>2)</sup> für Dibromanilin angegebenen Formel, indem derselbe für diese Base, auch den Ausgangspunkt dieser Untersuchung, die Stellung 1.2.4 (die Amidgruppe bei 1) annimmt.

Wenn es mir demnach auch nicht gelungen ist, beim Behandeln mit fixen Alkalien aus dem Nitrodibromacetanilid die Acetylgruppe allein herauszunehmen, ohne gleichzeitig weitere Zersetzung nach der angedeuteten Richtung hin zu veranlassen, so gelingt dies jedoch mit grosser Schnelligkeit und Leichtigkeit, wenn man die Operation im geschlossenen Rohr bei ca. 150° mit Ammoniak vornimmt. So dargestellt, bildet das Nitrodibromanilin,  $C_6H_2Br_2NO_2.NH_2$ , goldgelbe, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 123°.

Versuche, Tribromanilin vom Schmelzp. 117° durch Digeriren mit Eisessig zu acetylire, misslingen; dasselbe war nach 8 tägigem Kochen im Kolben mit Rückflusskühler vollständig unangegriffen, ebenso beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120—150°; bei einer höheren Temperatur erfolgte unfehlbar Verkohlung der ganzen Masse, sodass ich von weiteren Versuchen mit Eisessig Abstand nehmen musste.

Sehr schnell und glatt verläuft jedoch die Reaction bei der Benutzung von Acetylchlorid. Nach kurzem Erhitzen ist vollständige

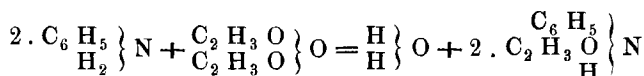
<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 342.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 1491 und 1545.

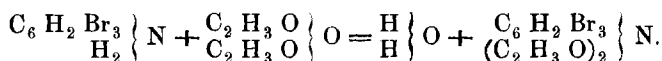
Umwandlung eingetreten. Die gebildete Krystallmasse wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Tribromacetanilid,  $C_6H_2Br_3NH.C_2H_3O$ , bildet ganz so, wie die beiden niedriger bromirten Acetderivate, entweder lange weisse Nadeln oder farblose Rhomboëder vom Schmelzpt.  $232^0$ . Die Analyse ergab:

Theorie.	Versuch.
Brom    64.50	64.86.

Bei einem Versuche, Tribromanilin auch mit Essigsäureanhydrid zu acetyliren, kam ich zu einem andern, aber nicht ganz unerwarteten Resultate. Während nämlich beim Anilin das Anhydrid auf 2 Moleküle unter Bildung einer Monoacetverbindung nach folgender Gleichung:



einwirkt, nimmt beim Tribromanilin nur 1 Molekül an der Reaction Theil nach der Gleichung:



Ich erhielt nämlich beim kurzen Erhitzen von Tribromanilin mit Essigsäureanhydrid ein Produkt, das durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht rein erhalten werden konnte, und dessen Analyse ergab:

Theorie für Tribromdiacetanilid.	Versuch.		
	I.	II.	III.
C <sub>10</sub> — 120 = 28.98	28.49	—	—
H <sub>8</sub> — 8 = 1.93	2.24	—	—
O <sub>2</sub> — 32 = 7.74	—	—	—
N — 14 = 3.38	—	3.22	—
Br <sub>3</sub> — 240 = 57.97	57.78	58.29	58.05.
<hr style="width: 100%;"/>			
414 100.00.			

Es ist mithin Tribromdiacetanilid,  $C_6H_2Br_3N.(C_2H_3O)_2$ . Es löst sich etwas in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, woraus es beim Erkalten in feinen, langen, weissen Nadeln oder in farblosen Rhomboëdern sich abscheidet. Sein Schmelzpunkt wurde bei  $123^0$  beobachtet, in höherer Temperatur sublimirt es unzersetzt. Bei der Behandlung mit Alkalien verliert es die eine Acetylgruppe verhältnissmässig leicht, während die andere ausserordentlich stabil ist. Beim halbstündigem Kochen mit Natronlauge erwies sich der resultirende Körper als Tribrommonoacetanilid; dasselbe wurde durch Krystallform, Schmelzpunkt und eine Brombestimmung identificirt; in der alkalischen Flüssigkeit konnte mit Leichtigkeit Essigsäure

nachgewiesen werden. Dagegen ist es mir nicht gelungen, auch aus der Monoacetverbindung die Acetylgruppe abzuscheiden.

Nitrotribrommonoacetanilid,  $C_6HBr_3NO_2 \cdot NH \cdot C_2H_3O$ , bildet gelblich gefärbte Nadeln, die in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich sind.

	Theorie.	Versuch.
Brom	57.55	57.20.

Dasselbe Verhalten zeigt auch Nitrotribromdiacetanilid,  $C_6HBr_3NO_2 \cdot N \cdot (C_2H_3O)_2$ , das durch lang anhaltendes Kochen mit Alkalien in die vorige Verbindung übergeht.

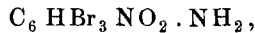
	Theorie.	Versuch.
Brom	52.28	52.52.

Beide Nitrokörper werden durch mässiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure, bis Reaction eintritt, dargestellt.

Trotz vielfach modificirter Versuche ist es mir nicht gelungen, bei Behandlung mit fixen Alkalien aus diesen Verbindungen Nitrotribromanilin darzustellen. Dagegen lieferte das schon beim Nitrodibromacetanilid angegebene Verfahren gute Resultate, indem nach mehrtägigem Digeriren mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei  $180-220^0$  vollständige Umsetzung eintrat. Im Rohr setzten sich glänzende, breite, gelbe Nadeln ab, die durch Waschen mit Alkohol, in dem sie schwer löslich sind, von beigemengten Verunreinigungen leicht getrennt werden konnten. Die Analyse:

	Theorie.	Versuch.
Brom	64.00	64.25

charakterisirt sie als das erwartete Nitrotribromanilin,



welches bei  $214-215^0$  schmilzt und sublimirbar ist. Es ist mit dem von Griess <sup>1)</sup> entdeckten isomer, da dieses aus dem aus Dinitrobenzol erhaltenen Paranitranilin dargestellt ist, während das meinige aus dem durch die Einwirkung von Brom auf Anilin erzeugten Tribromanilin gewonnen wurde.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 137, 60.