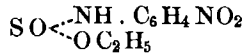


dieser Reaktion kein Thioharnstoff, sondern ein entsprechendes Thio-  
uretan, und zwar *p*-Nitrophenylxantogenamid



Kocht man eine weingeistige stark alkalisch gemachte Lösung von *p*-Nitranilin mit Schwefelkohlenstoff in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben eine Woche lang, so bleibt ein ziemlich grosser Theil des angewandten *p*-Nitranilins unverändert. Man destillirt den Schwefelkohlenstoff ab, säuert den Rückstand mit Salzsäure an, verdünnt mit etwas Wasser. Allmählich scheidet sich das Urethan in kleinen, gelben Nadeln aus, die bei 175 — 176° schmelzen und leicht in Alkohol, nicht in Wasser sich lösen. Durch die Analyse wurde die Formel constatirt:

	Theorie	Versuch
C	47.79	47.57 pCt.
H	4.42	4.71 »
N	12.39	12.69 »

Die Bildung von Thiouretanen (neben Thioharnstoffen) findet immer statt, wenn man aromatische Amine mit Schwefelkohlenstoff in stark alkalischer, weingeistiger Lösung längere Zeit kocht. Auf diese Weise habe ich aus Anilin *p*-Chloranilin und *p*-Toluidin die entsprechenden Thiouretane erhalten.

Belgrad, Chem. Laboratorium der fürstl. serb. Hochschule.

#### 91. S. M. Losanitsch: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromanilin (gewöhnliches).<sup>1)</sup>

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Soweit mir die chemische Litteratur zugänglich war, konnte ich nirgends finden, dass sich Jemand mit der Einwirkung von Salpetersäure auf gewöhnliches Tribromanilin eingehend beschäftigt hat. Meine Beobachtungen über diesen Process erlaube ich mir hier mitzuthellen.

Nach der üblichen Methode gewinnt man gewöhnliches Tribromanilin durch Uebergiessen von Anilin mit Bromwasser, wobei man ein mehr oder weniger roth gefärbtes Produkt erhält. Ich habe ein vollkommen farbloses Tribromanilin bekommen, indem ich in Wasser suspendirtes Anilin mit einer Lösung von Brom in wässerigen Alkohol (gleiche Volumina) übergoss. Aus Alkohol umkrystallisirtes Tribromanilin war schneeweiss, schmolz bei 119°. Die Ausbeute an Tribromanilin ist sehr gut.

<sup>1)</sup> Mitgetheilt in der Sitzung der serb. gelehrten Gesellschaft.

I. Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Tribromanilin. Heisse concentrirte Salpetersäure wirkt energisch auf das Tribromanilin unter Entwicklung von rothen Dämpfen. Der Process ist ziemlich complicirt, das Tribromanilin wird theilweise unter Bildung von Verbindungen der Fettreihe tiefer angegriffen. Aus dem Reaktionsgemisch war ich im Stande folgende Verbindungen abzuscheiden:

Dibromdinitromethan.

Tetrabrombenzol.

Bromanil.

Pikrinsäure.

Oxalsäure.

Eine dunkelrothe Masse.

In einer Flasche, welche mit einem Kühler in Verbindung war, wurde das Tribromanilin so lange mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, bis die Reaction eintrat, durch welche die Flüssigkeit unter Entwicklung von rothen Dämpfen in Kochen gerieth, und neben Salpetersäure eine ölige Flüssigkeit überdestillirte; dieses Oel ist Dibromdinitromethan,  $\text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$ . Nachdem die Reaction nachgelassen hatte, wurde die Flasche so lange zum Sieden erhitzt, bis sich rothe Dämpfe zeigten. Dadurch wurden die letzten Antheile der öligen Flüssigkeit übergetrieben. — Wenn die Entwicklung von rothen Dämpfen beinahe vorüber war, wurde die Destillation im Wasserdampfstrom fortgesetzt; von jetzt an condensirte sich im Kühler Tetrabrombenzol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4$ , als eine weisse, krystallinische Masse. Das Oel enthält auch etwas Tetrabrombenzol. — Nachdem das Tetrabrombenzol überdestillirt war, blieb in der Flasche eine gelbe Flüssigkeit und eine dunkelrothe, krystallinische Masse. Diese rothe Masse wurde mit Alkohol ausgekocht, welcher einen Theil davon (der nicht weiter untersucht wurde) mit dunkelrother Farbe löste; ungelöst blieb Bromanil,  $\text{C}_6\text{Br}_4\text{O}_2$ , in goldgelben, glänzenden Blättchen. Die gelbe Flüssigkeit aus der Flasche wurde auf dem Wasserbade concentrirt; aus dieser Lösung krystallisirte zuerst Oxalsäure und dann Pikrinsäure.

Aus 100 g Tribromanilin erhielt ich:

30 g Dibromdinitromethan.

5 » Tetrabrombenzol.

10 » Bromanil.

24 » Rothe Masse.

Der übrige Theil des Tribromanilins geht in Pikrinsäure, Oxalsäure und Kohlensäure über.

Dibromdinitromethan,  $\text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$ . Diese Verbindung, wie sie ursprünglich gewonnen wird, ist nicht rein; sie enthält etwas aufgelöstes Tetrabrombenzol, da sich dieses auch bei der ersten Destillation etwas verflüchtigt. Durch Fractioniren kann man das Produkt nicht

reinigen, da es sich beim Erhitzen zersetzt. Vollständig reine Verbindung kann man aus seinem Kaliumderivat bekommen; dasselbe wird in wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das ausgeschiedene Oel im Wasserdampfstrom überdestillirt. Die Analyse bestätigt die angegebene Formel:

	Theorie		Versuch
C	12	4.55	4.56 pCt.
Br <sub>2</sub>	160	60.61	60.36 »
N <sub>2</sub>	28	10.61	10.50 »
O <sub>4</sub>	64	24.23	— »
<hr/> CBr <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <hr/>	264	100.00	

Dibromdinitromethan ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, von schwach grünlichgelber Färbung und erstickendem Geruch, deren Dampf die Augen angreift. An der Luft lässt sie sich nicht entzünden. Einige Grade über Null erstarrt sie zu einer weissen, krystallinischen Masse. Ueber 50° fängt sie an sich zu zersetzen, wobei freies Brom destillirt. Im Wasserdampfstrom verflüchtigt sie sich ohne Zersetzung. Sie ist unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mischbar mit Weingeist. Mit basischen Hydraten vereinigt sie sich unter Austausch von einem Bromatom gegen Metall zu salzartigen Verbindungen CBr(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Diese Salze sind gelb und explodiren leicht.

Kaliumsalz, CKBr(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Eine alkoholische Lösung von Dibromdinitromethan wird gelb beim Zusatz von wässriger Kalilauge; aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen das Kaliumsalz in hellgelben, glänzenden, grossen Krystallen aus. In warmem Wasser löst es sich leicht, in Alkohol ist es wenig löslich. Eine wässrige Lösung zersetzt sich etwas bei längerem Kochen unter Entwicklung von Dibromdinitromethangeruch. Die Säuren zersetzen das Salz unter Ausscheidung von Dibromdinitromethan. Das Salz zersetzt sich unter Explosion durch Schlag und beim Erhitzen. Die Analyse dieses Salzes stimmt mit der angegebenen Formel überein:

	Theorie		Versuch
C	12	5.38	5.18 pCt.
Br	80	35.87	35.62 »
N <sub>2</sub>	28	12.56	12.70 »
K	39	17.49	17.61 »
O <sub>4</sub>	64	28.70	—
<hr/> CKBr(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <hr/>	223	100.00	

Das Natrium- und das Ammoniumsalz sind dem Kaliumsalz ähnlich, nur sind sie auch in Alkohol leicht löslich. — Tetramethylammoniumsalz krystallisirt in gelben Nadeln, welche federartig gruppirt sind.

Tetrabrombenzol, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Aus Alkohol krystallisirt es in feinen Nadeln; schmilzt bei 95—96°. (Brom gefunden 80.70 pCt., berechnet

81.22 pCt.) Dieses Tetrabrombenzol ist identisch mit dem von Meyer und Körner<sup>1)</sup> beschriebenen, welches bei 98.5° schmilzt.

Bromanil,  $C_6Br_4O_2$ . Aus Eisessig krystallisirt es in schwefelgelben, glänzenden, rhombischen Blättern und aus Benzol in dicken Tafeln; sublimirt in grösserer Menge über 250°; in Kalilauge löst es sich unter Bildung von bromanilsaurem Salz. (Brom gefunden 75.30, 75.45 pCt.; berechnet 75.47 pCt.) Nach dieser Methode kann man leicht ein ganz reines Produkt bekommen.

Pikrinsäure und Oxalsäure wurden durch ihre Eigenschaften nachgewiesen; die erste bildet sich verhältnissmässig in geringer, die zweite in reichlicher Menge.

II. Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromanilin in Eisessiglösung. Beim längeren Kochen von Tribromanilin mit Salpetersäure in Eisessiglösung entstehen dieselben Produkte, die oben erwähnt sind. Wenn man aber dieses Gemisch nur solange erhitzt, bis die rothen Dämpfe sich zu entwickeln beginnen, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung lange, gelbe Nadeln aus, die sich durch die Analyse als Dibromnitranilin,  $C_6H_2Br_2 \cdot NO_2 \cdot NH_2$ , erwiesen

	Theorie	Versuch
N	9.45	9.61 pCt.
Br	54.05	54.10 »

Dibromnitranilin löst sich in kochendem Alkohol und Eisessig und krystallisirt aus der Lösung in schwefelgelben, glänzenden Nadeln; es schmilzt bei 206—207° zu einer hellgelben Flüssigkeit. Wenn man bei dieser Reaktion roth gefärbtes Tribromanilin verwendet hat, bekommt man ein Produkt, welches in reflektirtem Lichte schöne violette Farbe besitzt. Dieses Dibromnitranilin dürfte identisch sein mit jenem von Körner, welches bei 202.5° schmilzt. — Nach dieser Methode kann man leicht ein ganz reines Produkt erhalten, nur ist es etwas schwierig den Moment zu treffen, wann man die Reaktion unterbrechen soll; wenn sie zu lange gedauert hat, ist die Zersetzung weiter gegangen.

III. Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromanilin in Eisessiglösung neben Alkohol. Wenn man dieses Gemisch längere Zeit kocht, entsteht in vorwiegender Menge und sublimirt in schönen, weissen Nadeln das Tribrombenzol  $C_6H_3Br_3$ ; es schmilzt bei 119—120° (Brom gefunden 75.90 pCt., berechnet 76.19 pCt.). Dieses Tribrombenzol ist identisch mit dem von Meyer-Stüber<sup>2)</sup> beschriebenen, welches bei 119.6° schmilzt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 137, 218, 227.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 165. 173.