

## 5. S. M. Losanitsch: Ueber die direkte Vertretung der Amidogruppe in den aromatischen Aminen durch die Halogene.

[Mitgetheilt in der Sitzung der Serb. gelehrt. Gesellschaft.]

(Eingegangen am 3. Januar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von besonderer Wichtigkeit ist die Bildung aromatischer Halogenderivate aus den Aminen, durch die Vertretung der Amidogruppe durch die Halogene. Diese Reaktion wird bekanntlich in complicirter Weise mittelst der Diazverbindungen ausgeführt. Ich erlaube mir eine Methode mitzutheilen, nach welcher man direkt die Amidogruppe in den aromatischen Aminen durch die Halogene substituiren kann. Diese direkte Substitution geschieht durch die Einwirkung eines Gemisches von Halogenwasserstoff und Salpetersäure auf die aromatischen Amine. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei dieser Reaktion zuerst die Produkte aus dem Halogenwasserstoff und Salpetersäure (Halogene, Nitrosilhalogene, Stickstoffoxyde) entstehen und diese auf das Amin einwirken. Deswegen könnte man von vornherein erwarten, dass bei dieser Reaktion verschiedene Verbindungen entstehen werden. In der That habe ich aus diesem Reaktionsgemisch ausser dem Halogenderivat noch Halogenphenole abscheiden können, ausserdem verwandelt sich ein beträchtlicher Theil des Amins in eine theerige Masse. Es ist auch möglich, dass die Bildung dieser Produkte aus vorübergehend entstandenen Diazverbindungen stattfindet.

In Folgendem werde ich das Verhalten einiger Amine jener Reaktion gegenüber angeben.

1. Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf Anilin. Die Salzsäurelösung des Anilins wurde in einer geräumigen Flasche erhitzt, welche mit einem Kühler in Verbindung war, und zu dieser Lösung concentrirte Salpetersäure in kleinen Portionen zugegeben. Nach jedem Zusatz von Salpetersäure tritt eine heftige Reaktion ein und dabei destillirt ein gelbes Oel über. Von der Salpetersäure habe ich so viel zugesetzt, bis sich das angewendete Anilin als theerige Masse ausgeschieden hat. Die Reaktionsmasse wurde zuletzt im Wasserdampfstrom destillirt, wobei der grösste Theil des gelben Oels überdestillirte. Die Hälfte ungefähr von dem angewendeten Anilin bekommt man im Destillate als gelbes Oel, und die andere Hälfte bleibt im Destillationsapparate als theerige Masse zurück, welche nicht weiter untersucht wurde. Dieser Ther geht beim Kochen mit Königswasser in Chloranil über. Da das gelbe Oel ein Gemisch von Chlorbenzol und Chlorphenol war, wurde es mit Kaliumhydrat behandelt, worin sich Chlorphenol löste und Chlorbenzol ungelöst blieb. Das ursprüngliche Oel enthielt ungefähr 75 pCt. Chlorbenzol und 25 pCt. Chlorphenol. Die ganze Menge des Chlorbeuzols destil-

lirt zwischen 131—136°. Die Zusammensetzung des Chlorphenols wurde durch die Analyse bestätigt; es stellt eine gelbe dicke ölige Flüssigkeit von unangenehm, anhaftendem Geruch dar und siedet bei 185°. Nach Kramer's<sup>1)</sup> soll es bei 175—176° sieden.

2. Einwirkung von Bromwasserstoff und Salpetersäure auf Anilin. Zu der heissen Bromwasserstoffsäurelösung des Anilins wurde concentrirte Salpetersäure zugegeben und das Kochen fortgesetzt, wobei ein gelbes Oel destillirte. Aus diesem Oel habe ich abgetrennt: Brombenzol, Dibrombenzol (para) und Bromphenol (ortho).

3. Einwirkung von Jodwasserstoff und Salpetersäure auf Anilin. Einer heissen Eisessiglösung des Anilins wurde Jodwasserstoff und Salpetersäure zugesetzt, und das Gemisch so lange erhitzt, bis sich Joddampf zeigte. Das Reaktionsgemisch wurde im Wasserdampfstrom destillirt, wobei ein Oel destillirte, aus welchem ich Jodbenzol, ein Jodphenol (in geringerer Menge) abgetrennt habe.

4. Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf Toluidine (ortho- und para-). Bei analoger Einwirkung von Königswasser auf diese zwei Toluidine entstehen zwei Chlortoluole (ortho- und para-), Chlorkresole habe ich nicht erhalten können.

5. Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf *p*-Nitranilin. Zu der heissen Eisessiglösung des *p*-Nitranilin wurde das Königswasser zugegeben und das Kochen fortgesetzt; das aus Alkohol umkrystallisirte Reaktionsprodukt zeigte sich durch seinen Schmelzpunkt als *p*-Chlornitrobenzol.

6. Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf Tribromanilin (Schmp. 119°). In die heisse Eisessiglösung des Tribromanilins habe ich so viel Königswasser zugesetzt, bis sich Chlor in reichlicher Menge zeigte, und dann das Gemisch im Wasserdampfstrom destillirt. Das weisse krystallinische Destillat ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in langen biegsamen Nadeln von dem Schmelzpunkte 65°. Die Analyse zeigte diese Verbindung als Bromtrichlorbenzol  $C_6H_2BrCl_3$ .

7. Einwirkung von Bromwasserstoff und Salpetersäure auf Tribromanilin (Schmp. 119°). Wenn man Tribromanilin in angegebener Weise mit Bromwasserstoffkönigswasser behandelt, so bildet sich Tetrabrombenzol vom Schmelzpunkt 95°.

8. Einwirkung von Jodwasserstoff und Salpetersäure auf Tribromanilin (Schmp. 119°). Zu der kochenden Eisessiglösung des Tribromanilins habe ich nacheinander Jodwasserstoff und Salpetersäure zugegeben; das Kochen habe ich länger fortgesetzt, wo-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 173, 331.

bei sich ziemlich viel Joddampf entwickelte. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkte  $103^0$  aus. Die Analyse zeigte es als Dibromdijodbenzol  $C_6H_2Br_2J_2$ .

Hier will ich nur noch erwähnen, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe und viele anderen Verbindungen auf diese Weise durch die Halogene im Status nascendi sehr leicht halogenesirt werden können. Es ist vielleicht möglich, auf diese Weise die erschöpfende Halogenisirung auszuführen.

Die Arbeit von Brunner und Krämer<sup>1)</sup> steht in Verbindung mit dieser meiner Arbeit.

Chem. Laboratorium an der Königl. Hochschule zu Belgrad.

#### 6. A. Michaelis und U. Paetow: Ueber Benzylarsenverbindungen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In früheren Mittheilungen hat der Eine von uns in Verbindung mit Gleichmann,<sup>2)</sup> Reese,<sup>3)</sup> Gentzken<sup>4)</sup> und v. Soden<sup>5)</sup> gezeigt, dass durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Brom- oder Chlorbenzol resp. -toluol und Phosphor-, Arsen- oder Antimontrichlorid die Triphenyl- oder Tritolylverbindungen obiger Elemente der Stickstoffgruppe in glatter Weise erhalten werden. Wir haben nun untersucht wie diese Reaktion verläuft, wenn man das Chlorbenzol durch Benzylchlorid ersetzt und zwar indem wir als Trichlorid zunächst Arsenchlorür anwandten. Da in dem Benzylchlorid das Chlor im Allgemeinen loser gebunden ist, wie im Chlorbenzol, so war zu vermuthen, dass hier die Reaktion noch schneller und glatter verlief; es ist jedoch gerade das Umgekehrte der Fall. Gemische

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1872.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 802.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 2876.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 924.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVII, 921.