

Analyse des mehrfach aus Wasser umkrystallirten Körpers gab die für das Amid geforderte Zusammensetzung:

Ber. für $C_6H_3Br \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} . NH_2$			Gefunden		
C ₇	84	34.29	34.03	—	— pCt.
H ₅	5	2.04	2.50	—	— »
N ₂	28	11.43	—	11.54	11.80 »
O ₃	48	19.59	—	—	— »
Br	80	32.65	—	—	— »
	245	100.00			

Das *p*-Brom-*m*-nitrobenzamid bildet farblose Nadeln und schmilzt bei 156°. Denselben Schmelzpunkt zeigt das von A. Grohmann¹⁾ aus *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid erhaltene Amid.

568. M. Schöpff: Ueber den Ersatz des Halogenatoms im Benzolkern durch den Anilinrest. II.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 26. November.)

Anilin wirkt, wie ich vor einiger Zeit²⁾ zeigte, auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoëssäure mit Leichtigkeit ein; es entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoff Nitrodiphenylamincarbonsäure. Es hat sich nun herausgestellt, dass die Beweglichkeit des Halogens die gleiche bleibt, wenn die sauren Eigenschaften der Carboxylgruppe aufgehoben sind. Mit demselben Erfolg kann man an Stelle der Säure deren Aether oder das Anilid verwenden³⁾, auch das Amid wirkt in gleicher Weise; in diesem Falle entsteht, besonders wenn die Einwirkung etwas länger fortgesetzt wird, in grösserer Menge unter Ammoniakentwicklung Säureanilid neben dem Säureamid. Die Reaction verläuft auch mit gleicher Leichtigkeit, wenn man das Natriumsalz der Säure anwendet. Es ist in diesem Falle in Glycerin zu lösen, da das Salz in Anilin unlöslich ist. Es scheint daher nicht die saure Eigenschaft der Carboxylgruppe, sondern vielmehr die negative Natur der Carbonylgruppe den Einfluss auf die Beweglichkeit des Halogenatoms in dieser Ver-

¹⁾ cf. die folgende Abhandlung No. 569.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3281.

³⁾ Vergl. die folgende Abhandlung von A. Grohmann.

bindung auszuüben. Nicht unwahrscheinlich ist es, dass demzufolge auch *p*-Brom-*m*-nitrobenzoketone bzw. -aldehyde, mit deren Darstellung ich augenblicklich beschäftigt bin, in gleicher Weise mit Anilin reagieren werden. Ebenso dürften sich die der *o*-Brom-*m*-nitrobenzoesäure ($\text{CO}_2\text{H} : \text{Br} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 5$) entsprechenden Verbindungen verhalten, da diese auch mit der grössten Leichtigkeit das Halogen durch den Anilinrest zu ersetzen vermag. Ich habe ferner den Einfluss der Cyangruppe neben der Nitrogruppe auf die Ersetzbarkeit des Halogens im Benzolkern untersucht und gefunden, dass die den beiden erwähnten Bromnitrobenzoesäuren entsprechenden Bromnitrobenzonnitrile bei der Einwirkung von Anilin ebenfalls leicht unter Abspaltung von Bromwasserstoff in die entsprechenden Nitroanilidobenzonnitrile übergehen. Im Folgenden theile ich die erhaltenen Resultate mit.

2. Einwirkung von Anilin auf *o*-Brom-*m*-nitrobenzoesäure.

m-Nitro-*o*-anilidobenzoesäure (*m*-Nitro-diphenylamin-*o*-carbonsäure), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Bei der Einwirkung von *o*-Brom-*m*-nitrobenzoesäure (4 g) auf Anilin (5 g) tritt von selbst Erwärmung ein; zur Vollendung der Reaction erhitzt man die Lösung, die sich allmählich tief dunkelbraun färbt, zum Sieden, beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Kristallbrei. Zur Reinigung führt man die Säure zunächst in ihr Natriumsalz über, das sich beim Abkühlen der heissen Lösung in Nadeln ausscheidet, und fällt dann mit einer Säure die *m*-Nitro-*o*-anilidobenzoesäure aus. Auch in diesem Falle kann für die Säure ein Salz benutzt werden, wenn man Glycerin als gemeinsames Lösungsmittel verwendet. Die in Alkohol gelöste und mit Wasser gefällte Substanz bildet kleine, strohgelbe Nadeln, die bei $247-248^\circ$ schmelzen; sie sublimirt in Nadeln. Die Analyse ergab auf die geforderte Zusammensetzung stimmende Werthe:

	Berechnet		Gefunden		
	für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$		I.	II.	
C_{13}	156	60.46	60.33	—	pCt.
H_{10}	10	3.87	4.17	—	»
N_2	28	10.85	—	10.70	»
O_4	64	24.82	—	—	»
	258	100.00			

Natriumsalz.

Zu der in absolutem Alkohol gelösten Säure wurde die berechnete Menge Natrium gesetzt; es scheidet sich sofort ein ziegelrother Körper aus, der ein wasserfreies Salz darstellt und beim Umkrystallisiren in

ein wasserhaltiges, in gelben Nadeln krystallisirendes Salz übergeht. Beim Trocknen über concentrirter Schwefelsäure verliert es das Krystallwasser und nimmt eine ziegelrothe Farbe an, an der Luft geht es durch Aufnahme von Feuchtigkeit wieder in das gelbe Salz über. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes giebt mit Metallsalzen schwer lösliche Niederschläge: es bildet das

Baryumsalz einen orangegefärbten Niederschlag, der aus Alkohol in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt; das

Calciumsalz, }
Bleisalz, } ist orange, krystallinisch;

Kupfersalz, gelblich grün;

Silbersalz, rein gelb;

Quecksilbersalz orange, es entsteht erst nach einiger Zeit.

Das wasserhaltige Natriumsalz hat die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	16.16	16.13 pCt.,

die Natriumbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
Na	8.22	8.06 pCt.

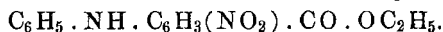
Das Baryumsalz hat die Zusammensetzung:



H ₂ O	12.15	12.05 pCt.
------------------	-------	------------

Ba	21.04	} für das wasser- freie Salz } 20.81 >

m-Nitro-*o*-anilidobenzoësäureäthyläther,

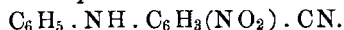


Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung oder Einwirkung von Jodäthyl auf das Natriumsalz in alkoholischer Lösung erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er gelbe Blättchen, die bei 121° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄	Gefunden
N 9.79	10.12 pCt.

3. Einwirkung von Anilin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzonitril.

m-Nitro-*p*-anilidobenzonitril,



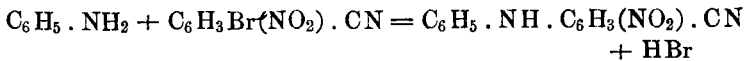
Beim Erhitzen von *p*-Brom-*m*-nitrobenzonitril mit Anilin entsteht eine sich bald orange färbende Flüssigkeit, die beim Erkalten kry-

stallinisch erstarrt. Zu langes Erwärmen oder Aufkochen der Flüssigkeit ist zu vermeiden, da bei der leichten Verseifbarkeit dieses Nitrils, die durch die bei dem Process entstehende Bromwasserstoffsäure herbeigeführt wird, die Reaction in anderem Sinne verläuft. Nach Entfernung des überschüssigen Anilins und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man einen in breiten Nadeln oder Blättchen krystallisirenden ziegelrothen Körper, der bei 126° schmilzt und, wie die Kupferprobe zeigte, halogenfrei ist. Die Analyse bestätigte die geforderte Zusammensetzung:

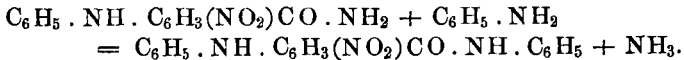
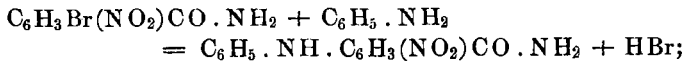
	Berechnet		Gefunden		
	für C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₂		I.	II.	
C ₁₃	156	65.27	64.75	—	pCt.
H ₉	9	3.77	4.30	—	»
N ₃	42	17.57	—	17.30	»
O ₂	32	13.39	—	—	»
	239	100.00			

Die Verbindung löst sich gut in Alkohol, sehr gut in Aceton, Chloroform, auch in Benzol, wenig in Ligroin, und krystallisirt aus Wasser, in dem sie in der Hitze ziemlich löslich ist, in Nadeln.

Wie erwähnt, darf das Erhitzen bei der Darstellung dieses Körpers nicht zu lange fortgesetzt werden, es tritt dann Ausscheidung eines braunrothgefärbten Körpers ein, der dem Ergebniss der Analyse zufolge Nitro-anilidobenzanilid ist, gleichzeitig entsteht daneben Nitro-anilido-benzamid, während die Bildung von Nitro-anilidobenzonitril dabei ganz zurücktritt. Die Entstehung dieser Körper ist so zu erklären, dass die in der ersten Phase des Processes nach der Gleichung



entstehende Bromwasserstoffsäure verseifend auf das Bromnitrobenzonitril wirkt. Das dadurch entstandene Bromnitrobenzamid reagirt dann weiter mit dem Anilin nach folgenden Gleichungen:



Das Auftreten von Ammoniak bei dieser Reaction konnte durch die Bläuung von Lackmuspapier unschwer nachgewiesen werden.

Das Gemenge der beiden so entstandenen Körper ist leicht von einander zu trennen, da das Nitro-anilidobenzanilid selbst in heissem Alkohol ziemlich schwierig, das Nitro-anilido-benzamid dagegen leicht löslich ist.

m-Nitro-*p*-anilido-benzamid,
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$.

Der durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser erhaltene Körper krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 187° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_2$	Gefunden
N 16.34	16.21 pCt.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass derselbe Körper bei directer Einwirkung von Anilin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzamid entsteht. Das aus Nitro-anilidobenzamid durch weitere Einwirkung von Anilin entstehende

m-Nitro-*p*-anilido-benzanilid,
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$,

bildet aus Alkohol umkrystallisirt, scharlachrothe breite Nadeln, die bei 215—216° schmelzen. Der Schmelzpunkt, wie Aussehen und Krystallform stimmen mit dem von Grohmann¹⁾ aus Bromnitrobenzoylchlorid und Anilin erhaltenen Nitro-anilido-benzanilid vollkommen überein.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_{19}H_{15}N_3O_3$		I.	II.	
C ₁₉	228	68.47	68.39	—	pCt.
H ₁₅	15	4.51	5.04	—	»
N ₃	42	12.61	—	12.79	»
O ₃	48	14.41	—	—	»
	333	100.00			

4. Einwirkung von Anilin auf *o*-Brom-*m*-nitro-benzonitril
 (CN:Br:NO₂ = 1:2:5).

m-Nitro-*o*-anilido-benzonitril,
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$.

Auch in diesem Falle erfolgt die Herausnahme des Bromatoms mit grosser Leichtigkeit. Eine Verseifung des Nitrils erfolgt selbst bei länger andauerndem Erhitzen nicht. Zur Reinigung des Reactionproductes erscheint die Behandlung mit Wasserdämpfen am geeignetsten, wodurch Anilin und unverändertes Bromnitrobenzonitril entfernt werden. Das Nitro-anilido-benzonitril ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, aus dem es durch Fällen mit Wasser in citronengelben Nadeln erhalten wird, die bei 170° schmelzen.

¹⁾ Vergl. die folgende Abhandlung.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
	für $C_{13}H_9N_3O_2$		I.	II.	
C_{13}	156	65.27	65.24	—	»
H_9	9	3.77	4.35	—	»
N_3	42	17.57	—	17.91	»
O_2	32	13.39	—	—	»
	239	100.00			

Ich beabsichtige zunächst die Einwirkung von Anilin auf Bromnitrobenzoketone ($Br:NO_2:CO = 1:2:4$ oder $1:4:2$) zu untersuchen, dann werde ich das Verhalten aller dieser Bromnitrokörper, wie auch der Bromnitrobenzolsulfosäuren zu Phenylhydrazin, Natriummalonsäureester u. s. w. prüfen; theilweise ist die Untersuchung auch von anderer Seite schon in Angriff genommen.

569. Alexander Grohmann: Ueber Derivate der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 26. November.)

Nach Angabe von E. Hintzmann¹⁾ wird ein Bromnitrobenzanilid durch Einwirken von Anilin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure erhalten. M. Schöpff²⁾ hat diesen Versuch wiederholt und dabei gefunden, dass die Reaction in anderer Weise verläuft; das erhaltene Product ist Brom-frei und demgemäss als Nitroanilidbenzoësäure zu bezeichnen.

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Schöpff habe ich das Anilid der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure auf dem gewöhnlichen Wege aus dem entsprechenden Säure-Chlorid hergestellt und gefunden, dass dieser Körper vollkommen verschieden von dem aus Anilin und *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure erhaltenen Körper ist. Gleichzeitig habe ich noch einige andere Derivate der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure hergestellt, über die ich in Folgendem berichte.

¹⁾ Inaugural-Dissertation. Hannover 1876.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3282.