

## 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. Hintzmann<sup>1)</sup> wird ein Bromnitrobenzanilid durch Einwirken von Anilin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure erhalten. M. Schöpff<sup>2)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation. Hannover 1876.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 3282.

*p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid,  $C_6H_3 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot COCl$ .

25 g *p*-Brom-*m*-nitrobenzoesäure wurden fein gepulvert mit 21 g Phosphorpentachlorid in einem Fractionskolben auf dem Wasserbade erwärmt. Die bald flüssig werdende Substanz sieht anfangs hellgelb aus, wird aber allmählich dunkler. Nachdem unter vermindertem Luftdruck das Phosphoroxychlorid überdestillirt war, wurde die Operation unterbrochen, da beim weiteren Erhitzen unter Abscheidung von Brom Zersetzung eintrat.

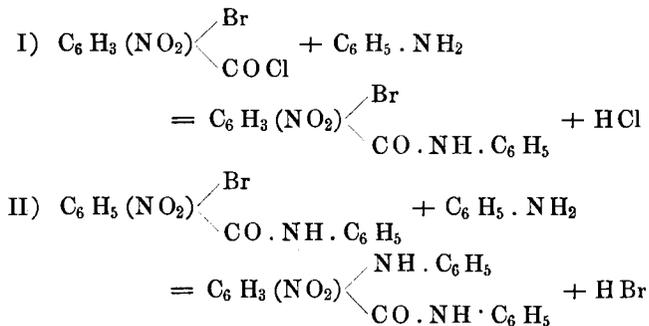
Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse von weissen gelben Krystallen, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol oder Aceton bei  $51-53^\circ$  schmelzen. Der Körper ist auch in Chloroform, wenig in Petroläther löslich.

Bei der Elementaranalyse wurde erhalten:

	Berechnet	Gefunden	
C <sub>7</sub>	31.76	31.48	— pCt.
H <sub>3</sub>	1.14	1.33	— »
N	5.29	—	5.50 »

*p*-Brom-*m*-nitrobenzanilid,  $C_6H_3 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot CONHC_6H_5$ .

Bei der Einwirkung von Anilin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid finden, wie die Versuche ergaben, zwei aufeinander folgende Prozesse statt. Der eine derselben, bei gelindem Erwärmen verlaufend, entspricht der Bildung des *p*-Brom-*m*-nitrobenzanilids, der andere, bei höherer Temperatur und bei einem Ueberschuss von Anilin vor sich gehend, führt zur Bildung von *m*-Nitro-*p*-anilidobenzanilid. Nachdem das Chlor-Atom in der Carboxylgruppe durch den Anilinrest ersetzt ist, wird in zweiter Phase auch das Halogen-Atom des Benzolkernes durch den Anilinrest unter Bildung von Bromwasserstoffsäure vertrieben. Der Vorgang lässt sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:



Dementsprechend wurden in einem Kolben 7 g Anilin mit 10 g *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach beendeter Reaction erstarrte die Substanz zu einer braungelben

Masse; etwas überschüssiges Anilin wurde durch verdünnte Salzsäure entfernt und die Masse aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch sie in schön ausgebildeten orangegelben Krystallen erhalten wurde.

Hr. Dr. Fock, dem ich eine krystallographische Bestimmung dieser Krystalle verdanke, giebt Folgendes an:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Beobachtete Formen:

$$a = \{ 100 \} \infty P \infty,$$

$$c = \{ 001 \} 0P, r = \{ \bar{1}01 \} + P \infty \text{ und } b = \{ 010 \} \infty P \infty.$$

Die gelb gefärbten Krystalle sind tafelförmig nach dem Orthopinakoid, meist nach der Symmetrieaxe verlängert, und bis 3 mm lang, 1½ mm breit und etwa ⅓ mm dick. Als Endfläche wurde einzig die Symmetrieebene beobachtet, so dass die Bestimmung der Constanten eine unvollständige bleibt. Die Querflächen gaben gute Spiegelbilder.

Beobachtet

$$a : c = (100) : (001) = 63^{\circ} 40'$$

$$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) = 43^{\circ} 41'$$

$$a : b = (100) : (010) = \text{circa } 90^{\circ}.$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch das Orthopinakoid gesehen tritt eine Axe scheinbar circa 24° gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt aus.

Durch die Kupferprobe wurde die Anwesenheit von Halogen nachgewiesen, während diese Reaction bei dem aus Bromnitrobenzoesäure und Anilin erhaltenen Körper ausbleibt. Der Schmelzpunkt der orangegelben Krystalle liegt bei 156°.

Die Elementaranalyse ergab die geforderte Zusammensetzung  $C_{13}H_9N_2O_3Br$ .

	Berechnet		Gefunden				
C <sub>13</sub>	48.60	49.00	48.30	48.59	—	—	—
H <sub>9</sub>	2.80	3.26	3.23	2.90	—	—	—
N <sub>2</sub>	8.72	—	—	—	9.17	8.92	8.54

Die Krystalle sind löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton; schwer löslich in Petroläther; unlöslich in Wasser.

*m*-Nitro-*p*-anilidobenzanilid,  $C_6H_3.NHC_6H_5.NO_2.CONHC_6H_5$

Wie schon vorher erwähnt geht beim stärkeren Erwärmen von Anilin mit *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid die Reaction noch weiter, indem noch das Brom-Atom durch den Anilinrest ersetzt wird. Ausschliesslich entsteht dieser Körper, wenn man *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid mit einem Ueberschuss von Anilin (4 Moleküle) in einem Kolben über freiem Feuer erwärmt.

Nach beendeter Reaction erstarrt das Ganze zu einer braunschwarzen Masse, welche, mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des überschüssigen Anilins behandelt, in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht wurde. Aus der abfiltrirten rothbraunen Flüssigkeit schieden sich Krystalle aus, welche aus Eisessig umkrystallisirt blutrothe Krystalle in Blätterform bilden.

In diesen Krystallen war durch die Kupferprobe Brom nicht mehr nachzuweisen.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei  $216^{\circ}$ . Die Analyse gab auf das Nitroanilidobenzanilid stimmende Werthe.

	Berechnet		Gefunden			
C <sub>19</sub>	68.47	67.98	68.28	—	—	—
H <sub>15</sub>	4.51	4.76	4.91	—	—	—
N <sub>3</sub>	12.61	—	—	12.74	12.67	—
O <sub>3</sub>	14.41	—	—	—	—	—

Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig; unlöslich in Wasser und Petroläther.

*p*-Brom-*m*-nitrobenzamid,  $C_6H_3.Br.NO_2.CONH_2$ .

*p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid wurde auf dem Wasserbade mit einem Ueberschuss von wässerigem Ammoniak 5 Stunden erwärmt. Die Reaction geht sehr allmählich vor sich. Aus der hellgelben Flüssigkeit wurde durch Salzsäure ein gelblich gefärbter Niederschlag ausgefällt. Die Gelb-Färbung liess vermuthen, dass durch das lange Erwärmen der beiden Körper eine weitere Einwirkung stattgefunden hatte, indem theilweise das Brom-Atom durch die Amido-Gruppe ersetzt war. Diese Vermuthung fand ich dadurch bestätigt, dass ich das *p*-Brom-*m*-nitrobenzamid als eine farblose Substanz durch Einwirkung von fein gepulvertem kohlen-sauren Ammonium auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid erhielt. Die Reaction geht durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade bald vor sich; das Erwärmen wurde bis zum Verschwinden des Chlorid-Geruches fortgesetzt. Das Product wurde mit Wasser behandelt, wodurch das überschüssige kohlen-saure Ammonium in Lösung ging. Der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, ergab nadelförmige farblose Krystalle, welche den Schmelzpunkt  $156^{\circ}$  hatten. Den gleichen Schmelzpunkt

hat das aus *p*-Brom-*m*-nitrobenzonnitril durch M. Schöpff<sup>1)</sup> hergestellte Amid.

Die Analyse ergab auf das *p*-Brom-*m*-nitrobenzamid stimmende Werthe  $C_7H_5N_2O_3Br$ :

	Berechnet	Gefunden	
C <sub>7</sub>	34.29	34.64	—
H <sub>5</sub>	2.04	2.48	—
N <sub>2</sub>	11.43	—	11.90

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Aceton; unlöslich in Wasser, Petroläther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

*m*-Nitro-*p*-amidobenzamid,  $C_6H_3.NH_2.NO_2.CO.NH_2$

*p*-Brom-*m*-nitrobenzamid wurde mit alkoholischem Ammoniak im Ueberschuss in einer Einschlussröhre 3 Stunden auf 180° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde eine gelbe Masse erhalten, welche aus Alkohol umkrystallisirt sich in citronengelben nadelförmigen Krystallen ausschied. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 227°.

Die Analyse ergab auf das *m*-Nitro-*p*-amidobenzamid stimmende Werthe  $C_7H_7N_3O_3$ :

	Berechnet	Gefunden	
C <sub>7</sub>	46.40	46.02	—
H <sub>7</sub>	3.87	4.12	—
N <sub>3</sub>	23.20	—	23.41

Der Körper ist löslich in Aceton, Eisessig; schwierig löslich in Alkohol, selbst in heissem; unlöslich in Wasser, Benzol, Petroläther, Chloroform.

Ferner gelingt es bei der Einwirkung von Ammoniak oder Anilin auf den *p*-Brom-*m*-nitrobenzoesäureäthyläther das Halogen durch die Amido- oder Anilido-Gruppe zu ersetzen, die Aethoxylgruppe bleibt dabei unverändert.

*m*-Nitro-*p*-amidobenzoësäureäthyläther,



5 g *p*-Brom-*m*-nitrobenzoesäureäthyläther wurden mit 10 ccm alkohol. Ammoniak in einer Einschlussröhre 3 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten fielen aus der anfangs ganz klaren Flüssigkeit bald intensiv gelbe Krystalle aus, die wie dünne seidene Fäden zusammengeballt waren.

Die Kupferprobe zeigt, dass die Krystalle kein Brom enthalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 145°.

<sup>1)</sup> Vergl. die vorbergehende Abhandlung No. 567.

## Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden	
C <sub>9</sub>	51.43	51.28	—
H <sub>10</sub>	4.76	5.01	—
N <sub>2</sub>	13.33	—	13.39
O <sub>4</sub>	30.48	—	—

Der Körper ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Aether, Eisessig, Anilin; unlöslich in Petroläther.

In gleicher Weise lässt sich auch das Bromatom des *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäureäthyläthers durch den Anilirest ersetzen.

*m*-Nitro-*p*-anilidobenzoësäureäthyläther,  
 $C_6H_5 \cdot NHC_6H_3 \cdot NO_2 \cdot COOC_2H_5$ .

6 g *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäureäthyläther wurden mit gleichen Molekülen Anilin 3 Stunden auf 130° erwärmt. Nach dem Abkühlen war die Substanz zu einer krystallinisch glänzenden Masse erstarrt. Durch Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren der Masse aus Alkohol und Kochen mit Thierkohle wurden braune Krystalle erhalten, die den Schmelzpunkt 123° hatten, übereinstimmend mit dem aus der Nitroanilidobenzoësäure durch Aetherificirung hergestellten Körper<sup>1)</sup>.

## Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden		
C <sub>15</sub>	62.93	62.77	—	—
H <sub>14</sub>	4.90	5.13	—	—
N <sub>2</sub>	9.79	—	10.05	10.03
O <sub>4</sub>	22.38	—	—	—

Der Körper ist löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, Petroläther.

Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, von der *o*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure dieselben Derivate herzustellen, um zu untersuchen, ob auch bei Einwirkung von Ammoniak oder Anilin auf den Aethyläther, das Amid oder Anilid dieser Säure, das Bromatom durch die Amido- oder Anilidogruppe mit gleicher Leichtigkeit zu ersetzen ist.

<sup>1)</sup> M. Schöpff, diese Berichte XXII, 3285.