

601. C. A. Lobry de Bruyn: Ueber die Substitution der Nitrogrupe durch Chlor und Brom.

(Eingegangen am 16. November.)

Im letzten Heft dieser Berichte (S. 2939) theilt Lothar Meyer die Ergebnisse verschiedener Versuche über Bromüberträger mit, welche von Mac Kerrow im Laboratorium zu Tübingen ausgeführt worden sind. Zu diesen Versuchen hat hauptsächlich das *m*-Dinitrobenzol gedient.

Ich bin nun seit vielen Jahren zeitweise mit einer vergleichenden Untersuchung der drei isomeren Dinitrobenzole beschäftigt, wie ich schon früher angekündigt habe¹⁾. So ist auch die Einwirkung der zwei Halogene Chlor und Brom auf die drei Isomeren schon vor Jahresfrist studirt worden und ist dieser Theil der Arbeit im Januar dieses Jahres ganz zum Abschluss gebracht. Da nun die von mir erhaltenen Resultate theilweise mit denjenigen von Mac Kerrow übereinstimmen, theilweise jedoch diese ergänzen und überdies das von Mac Kerrow in Aussicht gestellte Studium des Verhaltens der *o*- und *p*-Dinitrobenzole, den zwei Halogenen gegenüber, schon von mir ausgeführt worden ist, so erlaube ich mir an dieser Stelle vorläufig Einiges über meine Versuche mitzuthemen. Eine ausführlichere Abhandlung über die drei Isomeren, welche auch die Beschreibung der Versuche mit den zwei Halogenen enthalten wird, erscheint später im Recueil des Pays-Bas; die in den letzten Monaten aufgenommene Arbeit über das freie Hydroxylamin²⁾ möge die Verzögerung der Publication erklären.

Herr Mac Kerrow hat, der genannten Abhandlung nach, nur mit Brom gearbeitet und sich fast immer eines Bromüberträgers (Eisenchlorid, -bromid, -bromür) bedient; ich habe auch das Verhalten des Chlors studirt, aber niemals Chlor- oder Bromüberträger angewendet.

Die Resultate sind folgende:

Mit Chlor bei ungefähr 200° entsteht:

aus *o*-Dinitrobenzol Dichlorbenzol, wenn überhaupt, so jedenfalls sehr wenig *o*-Chlornitrobenzol;

aus *m*-Dinitrobenzol sowohl *m*-Chlornitrobenzol als Dichlorbenzol.

Aus *p*-Dinitrobenzol ausschliesslich *p*-Chlornitrobenzol.

Mit Brom entstehen bei einer Temperatur über 200° aus allen drei Isomeren die correspondirenden Bromnitrobenzole. Die Dibrombenzole bilden sich nicht, die Bromirung geht sogleich weiter unter

¹⁾ Recueil des Pays-Bas IX, 212.

²⁾ » » » X, 100.

Bildung von Bromwasserstoff. Es stimmt dieses letzte Ergebniss mit den von Kekulé¹⁾ und Scheufelen²⁾ für Nitrobenzol, von Mac Kerrow für *m*-Dinitrobenzol erhaltenen Resultaten überein.

Es bildet sich in allen Fällen zu gleicher Zeit ein Stickstoffoxychlorid resp. -bromid, oder genauer ausgedrückt, die in Wasser geleiteten Reactions-gase veranlassen die Bildung der Halogenwasserstoffsäuren und von Salpeter- oder Salpetrigsäure. Bei den Reactionen mit Chlor entsteht ein braungelbes Gas, offenbar NOCl oder NOCl, mit überschüssigem Chlor gemischt.

Vergleicht man die obenstehenden Resultate mit denjenigen von Page³⁾, so lässt sich deutlich der Einfluss der Temperatur und besonders des Halogenüberträgers erkennen. Es erhielt dieser Chemiker aus Mononitrobenzol und Chlor in Gegenwart von Eisenchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur $C_6H_3Cl_2 \cdot NO_2$ (1.4.3), bei 100° ein $C_6HCl_4 \cdot NO_2$, und erst über 100° sah er die Nitrogruppe austreten, indem sich C_6Cl_6 bildete. Bei meinen Versuchen ohne Chlorüberträger fing die Einwirkung erst bei ungefähr 200° an; aus *m*-Dinitrobenzol entstand erst $C_6H_4 \cdot Cl \cdot NO$ (1.3); dann auch $C_6H_4Cl_2$; aus *o*-Dinitrobenzol sogleich $C_6H_4Cl_2$, ohne dass $C_6H_4Cl \cdot NO_2$ (1.2) hat isolirt werden können. Es sind also beide Nitrogruppen eliminirt worden ohne Substitution von Wasserstoff.

Lothar Meyer und Mac Kerrow ziehen aus ihrem Versuch mit *m*-Nitrobenzoesäure und Brom den Schluss, dass auch der Wasserstoff in diesem Körper durch die Gegenwart der zwei negativen Gruppen gegen die Einwirkung des Broms widerstandsfähiger geworden ist. Es sei daran erinnert, dass Halberstadt⁴⁾ bewiesen hat, dass aus *p*-Nitrobenzoesäure mit Brom direct *p*-Brombenzoesäure gebildet wird. Es ist dieser Fall meines Wissens das erste Beispiel einer directen Substitution der Nitrogruppe durch Brom, ohne gleichzeitige weitere Einwirkung.

Es hat das vergleichende Studium der drei Dinitrobenzole noch zu anderen interessanten Ergebnissen geführt⁵⁾.

Amsterdam, 14. November 1891.

Chemisches Laboratorium der Marine.

1) Ann. Chem. Pharm. 137, 169.

2) Ann. Chem. Pharm. 231, 169.

3) Ann. Chem. Pharm. 225, 206.

4) Diese Berichte XIV, 907 u. 1172. Siehe auch Claus und Lade, diese Berichte XIV, 1168.

5) z. B. Recueil des Pays-Bas II, 205, 238; IX, 210.