

635. Franz Kunckell: Über das *m,m*-Dibrom-*p*-acettoluid und seine Nitroderivate.

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Rostock.]

(Eingegangen am 11. November 1908.)

Wroblewsky ¹⁾ leitete mit Bromdämpfen gesättigte Luft durch eine salzsaure oder alkoholische Lösung von *p*-Toluidin und zwar in dem Verhältnis, daß auf 1 Mol. Toluidin 2 Mol. Brom verbraucht wurden. Es entstand so das Monobrom-*p*-toluidin neben weniger Dibrom-*p*-toluidin. Wroblewsky selbst sagt an derselben Stelle: »Zweckmäßiger ist es, nur die Hälfte der theoretischen Menge Brom hindurchzuleiten.« In diesem Falle erhält man nämlich nur eine geringe Menge Dibrom-*p*-toluidin und eine reichliche Ausbeute an Monobrom-toluidin.

Aus dem *m,m*-Dibrom-*p*-toluidin erhielten Ulfers und von Janson ²⁾ durch vierstündiges Erwärmen mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid im Wasserbade das Acet-*m,m*-dibrom-*p*-toluidin mit guter Ausbeute.

Sehr einfach und fast quantitativ gelangt man zu diesem Acetprodukt auf folgende Weise.

10 g *p*-Acettoluid bringt man in ein Einschmelzrohr und gibt dann langsam eine Lösung von 15 g Brom in 25 g Chloroform hinzu. Das Gemisch erwärmte sich auf ungefähr 50—60°. Nach vierstündigem Erhitzen des zugeschmolzenen Rohres auf 90—100° ist der Rohrinhalt bedeutend heller (gelbbraun) geworden. Läßt man das Rohr längere Zeit stehen (bei ungefähr 5—10°), so erstarrt der ganze Inhalt zu einer gelben Masse. Zur weiteren Verarbeitung gießt man die noch flüssige Reaktionsmasse in eine Porzellanschale, gibt wenig Wasser hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade zur Vertreibung des Chloroforms. Hierbei scheiden sich auf der Oberfläche des Wassers weißgelbe Stücke ab und nach dem Erkalten ist die ganze Reaktionsmasse unter dem Wasser zu einer gelben, wachsartigen Masse erstarrt. Aus dieser erhält man durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Nadeln, die zwischen 193—196° schmelzen. Krystallisiert man diese Nadeln noch einmal aus Benzol, so schmelzen sie bei 199—200°, wie dieses auch von Ulfers und von Janson angegeben ist. Ich erhielt auf diese Weise aus 10 g *p*-Acettoluid 6 g *m,m*-Dibrom-*p*-acettoluid. Diese Substanz löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Äther und Benzol.

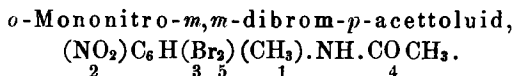
¹⁾ Ann. d. Chem. 168, 157.

²⁾ Diese Berichte 27, 99 [1894].

0.1286 g Subst.: 0.1618 g AgBr.

$C_9H_9ONBr_2$. Ber. Br 52.1 Gef. Br 53.4.

Obgleich die Analyse um etwas mehr als 1% differiert, habe ich keine weitere Bestimmung ausgeführt, weil der Schmelzpunkt mit dem in der Literatur angegebenen übereinstimmt. Bei den ersten Versuchen nahm ich die berechnete Menge Brom, d. h. auf 10 g *p*-Acettoluid ließ ich 22 g Brom im geschlossenen Rohre einwirken. Hierbei war die Ausbeute an Dibromid recht gering. Es bildeten sich braunschwarze, harzige Produkte, die ich vorläufig noch nicht weiter untersucht habe, aber noch berücksichtigen werde.



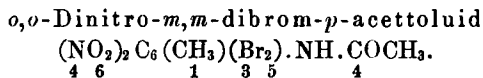
Gibt man ungefähr 1 g vorbeschriebenen Dibromides in ungefähr 3 ccm rauchende Salpetersäure, so steigt die Temperatur der gelben Lösung von 15° auf 34–35°, und die Farbe geht in braunrot über. Nach 10 Minuten langem Einwirken goß ich die Lösung in Eiswasser. Hier schied sich eine weißgelbliche Substanz flockig aus, während das Filtrat sich rötete. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildeten sich fast weiße verfilzte Nadelchen, die bei 238° schmolzen.

0.0986 g Subst.: 0.1034 g AgBr. — 0.2372 g Subst.: 15.4 ccm N (10°, 762 mm).

$C_9H_8O_3N_2Br_2$. Ber. Br 45.4, N 7.8.

Gef. » 44.7, » 7.9.

Dieses Mononitro-dibromacettoluid tauscht selbst beim Kochen mit Anilin kein Bromatom aus.



Durch Auflösen von *m,m*-Dibrom-*p*-acettoluid in einem Gemisch von 1 Tl. konzentrierter Schwefelsäure und 2 Tln. rauchender Salpetersäure und Eingießen dieser braungelben Lösung in kaltes Wasser gelangte ich zu der Dinitroverbindung. Aus Alkohol krystallisierten kleine weißgelbe Nadeln mit dem Schmp. 265–267°.

0.1290 g Subst.: 12.1 ccm N (11°, 763 mm).

$C_9H_7O_5N_3Br_2$. Ber. N 11.6. Gef. N 11.0.

In dem Dinitroprodukt ist ein Bromatom locker, so daß es durch Kochen mit Anilin leicht eliminiert werden kann.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Substanzen ist Hr. cand. chem. Eberhard Jahns beschäftigt.

Rostock, den 10. November 1908.