

den Anschein hatte, daß durch das Umlösen der Körper unvorteilhaft verändert wurde. Es ward im Vakuum über  $P_2O_5$  bei  $100^\circ$  bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

0.1429 g Subst.: 12.9 ccm N ( $17.5^\circ$ , 763 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$ . Ber. N 10.3. Gef. N 10.52.

Das Rohprodukt schmilzt gegen  $190^\circ$ , das aus Methylalkohol umgelöste Produkt bei  $195-197^\circ$  unter lebhafter Zersetzung; es bildet kleine, vierseitige, schiefe abgeschnittene Platten. Von viel heißem Wasser, Äthylalkohol oder Amylalkohol wird der Körper aufgenommen, sehr wenig oder gar nicht von Xylol oder Äther.

London W., Davy-Faraday Laboratory Royal Institution, 21 Albemarle Str.

#### 54. Wilhelm Gluud: Notiz über die Bromierung von *o*-Nitro-toluol und über das *o*-Nitrobenzyl-pyridiniumchlorid.

(Eingegangen am 4. März 1915.)

Infolge der Erfahrung, daß bei der Wirkung von Brom auf *o*-Nitro-toluol Dibrom-anthranilsäure entsteht, scheinen Versuche, um auf gleichem Wege zu Brom-nitro-toluolen zu gelangen, nicht mehr in die Literatur übergegangen zu sein, trotzdem die Darstellung von Chlor-nitro-toluolen aus Chlor und *o*-Nitro-toluol schon lange bekannt ist. — Demgegenüber ist es wert, festzustellen, daß die Bromierung des *o*-Nitrotoluols zu Brom-nitro-toluolen durchaus der normale Verlauf ist, und daß die Anthranilsäurebildung durchaus nicht mit der Wirkung des Broms verknüpft, sondern eine nur durch die speziellen Reaktionsbedingungen ausgelöste Erscheinung ist.

Im Folgenden ist nun die Bromierung des *o*-Nitrotoluols zu Brom-nitrotoluol in aller Kürze beschrieben und einige Erfahrungen mit dem erhaltenen Produkt mitgeteilt.

Während Chlor, wie Janson<sup>1)</sup> fand, direkt auf *o*-Nitrotoluol wirkt unter Bildung einer Mischung von Chlor-nitro-toluolen, bedarf das Brom zweckmäßig eines Katalysators. Schwefel scheint hierbei nicht brauchbar zu sein, sondern mag vielmehr, wie gefunden wurde, mit Vorteil für die Darstellung von Dibrom-anthranilsäure und der ihrer Entstehung voraufgehenden Zwischenprodukte verwandt werden, wobei

<sup>1)</sup> Janson, D. R.-P. 107501; C. 1900, I, 1110. — Cohn, M. 22, 482 [1901]; C. 1901, II, 581.

viel reinere Produkte als bei dem alten Greiff'schen Verfahren erhalten werden<sup>1)</sup>. Sehr leicht gelingt dagegen die Einführung von einem Molekül Brom in das *o*-Nitrotoluol, wenn Eisen als Katalysator benutzt wird.

Man erhält dabei in guter Ausbeute ein Gemisch der isomeren Brom-nitro-toluole, das für manche Zwecke wegen seines hohen Siedepunktes und seiner leichten Zugänglichkeit auch von praktischem Wert sein kann. Sein vorwiegender Bestandteil ist das 4-Brom-2-nitrotoluol, dem vermutlich das 6-Bromderivat beigemischt ist. Die Identifizierung dieses letzteren habe ich nicht durchgeführt. Das 4-Brom-2-nitro-1-toluol bleibt vorwiegend in den mittleren Fraktionen und krystallisiert daraus bei mehrwöchentlichem Stehen in schönen, derben Krystallen. Beschleunigen kann man die Abscheidung durch gute Kühlung, wodurch man die Öle zum teilweisen Erstarren bringt und indem man dann mit kaltem Petroläther die öligen Bestandteile entfernt. Auf diese Weise wurde das 4-Brom-*o*-nitro-toluol auch in reiner Form vom Schmp. 45° erhalten. Auch kann man es durch mehrfaches Fraktionieren mit Siedeaufsätzen leicht soweit anreichern, daß es sich aus den Fraktionen krystallisiert abscheidet; doch ist auf beide Weise die Ausbeute wenig befriedigend.

In bemerkenswertem Gegensatz zu den Erfahrungen Ullmanns<sup>2)</sup> beim *o*-Nitrotoluol, die ich vollauf bestätige, steht das Verhalten des durch den Eintritt eines Bromatoms veränderten *o*-Nitrotoluols bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Auch unter den verschiedensten Bedingungen bleibt der größte Teil des Brom-nitro-toluol-Gemisches unangegriffen, während der Verbrauch des Permanganats auf Kosten der entstandenen Brom-nitro-benzoesäuren geht. Diese Erfahrung deckt sich mit der Beobachtung, die von Cohen und Hodsmann<sup>3)</sup> bei den Chlor-nitro-benzoesäuren gemacht ist, und wonach insbesondere die 4-Chlor-2-nitro-1-benzoesäure so leicht weiter oxydiert wird, daß ihre Menge mit zunehmender Versuchsdauer abzunehmen scheint.

Immerhin ist es gelungen, aus dem in geringer Menge entstehenden Säuregemisch zwei schön krystallisierte Derivate abzuscheiden, von denen das eine aus der vom Braunstein befreiten Lösung beim Ansäuern sofort krystallisiert, gereinigt bei 168° schmilzt und 4-Brom-2-nitro-1-benzoesäure ist, während das zweite sehr viel wasserlöslicher ist und erst nach 1—2 Tagen sich abscheidet. Es schmilzt bei 178° und ist vielleicht mit der noch unbekanntem 6-Brom-2-nitro-1-benzoesäure identisch. Die Oxydation mit

<sup>1)</sup> B. 18, 288 [1880].

<sup>2)</sup> B. 36, 1797 [1903].

<sup>3)</sup> C. 1907, I, 453.

Braunstein in verdünnter Schwefelsäure liefert ebenfalls die 4-Brom-2-nitro-1-benzoesäure nur in geringer Menge.

Die Oxydation mit Chromsäure in konzentrierter Schwefelsäure verwandelt das Brom-*o*-nitrotoluol in Brom-nitro-benzaldehyd der sich durch alkalische Acetonlösung in schön krystallisierten Dibrom-indigo (aus Anilin krystallisiert) überführen läßt, indessen ist auch hier die Ausbeute nicht von praktischem Interesse.

Ich beschränke daher die experimentellen Angaben auf die Beschreibung der Darstellung des Brom-*o*-nitro-toluol-Gemisches, da dieses für spezielle Zwecke von Nutzen sein kann. — Immerhin hat es den Anschein, daß durch den Eintritt des Bromatoms in das *o*-Nitrotoluol die Reaktionen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe, die beim *o*-Nitrotoluol glatt verlaufen, bei den Brom- und Chlor-Derivaten nicht mehr mit gleichem Vorteil anwendbar sind. Das von Reissert<sup>1)</sup> beim *o*-Nitrotoluol ausgearbeitete Oxydationsverfahren unter Verwendung von Quecksilberoxyd verläuft z. B. bei den Brom-nitro-toluolen auch ganz unverhältnismäßig viel träger, abgesehen davon, daß es besonderer experimenteller Vorkehrungen bedarf.

#### Bromierung von *o*-Nitro-toluol.

137 g *o*-Nitrotoluol, 200 g Brom und 20 (ca. 1.5 cm lange) eiserne Nägel werden in einem mit eingeschlifftem Kühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade bis zur eben beginnenden Bromwasserstoff-Entwicklung angewärmt (ca. 1—2 Minuten). Die Reaktion wird sehr bald lebhaft und muß ohne äußere Erwärmung zu Ende gehen. Nach  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden vervollständigt man die Reaktion durch erneutes Erwärmen auf dem Wasserbade, bis alle Bromwasserstoff-Entwicklung aufgehört hat. Das Öl wird in Wasser gegossen, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, dann mit viel Petroläther aufgenommen und die abgehobene Lösung mit 2*n*-Natronlauge und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Die Petrolätherschicht wird von etwas ausgeschiedener, fester Substanz befreit, mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel verjagt und das zurückbleibende Öl destilliert. Es gehen zwischen 250° und 263° 155 g über. Eine zweite Destillation des Bromnitrotoluol-Gemisches gab bei Anwendung einer kurzen Kolonne folgende Fraktionen:

bis 254° . . . . .	30.5 g,
254—259° . . . . .	53.5 » ,
259—263° . . . . .	55.5 » .

<sup>1)</sup> B. 40, 4209 [1907].

Anhangsweise soll bei dieser Gelegenheit eine Angabe von Lellmann und Pekrun<sup>1)</sup> über das *o*-Nitrobenzyl-pyridiniumchlorid,  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ , ergänzt werden. Nach diesen Autoren ist das *o*-Nitrobenzyl-pyridiniumchlorid ein weingelber Körper vom Schmp.  $76^\circ$ , wenn aus Alkohol durch Zusatz von Äther umgelöst. Ich habe es, ausgehend vom Kahlbaumschen *o*-Nitrobenzylchlorid, stets völlig farblos erhalten und aus Alkohol mit Äther gefällt den Schmelzpunkt zu  $104\text{--}105^\circ$  gefunden. Es zeigte sich ferner, daß dies der Schmelzpunkt des mit 1 Molekül Wasser krystallisierten Produktes ist, während der wahre Schmelzpunkt des *o*-Nitrobenzyl-pyridiniumchlorids noch  $100^\circ$  höher liegt. — Im Vakuumexsiccator oder bei langem Verweilen auf dem Wasserbade entweicht das Krystallwasser und der Schmelzpunkt steigt auf  $203\text{--}204^\circ$ . Das auf diesem Wege dargestellte Produkt zieht meist rasch wieder Wasser an. Ein luftbeständiges und ebenfalls farbloses Produkt vom Schmp.  $203\text{--}204^\circ$  erhält man durch Umlösen des wasserhaltigen Produktes aus siedendem Amylalkohol und Trocknen der Krystalle auf dem Wasserbade.

0.27475 g Sbst. (aus Alkohol und Äther umgelöst) verloren beim Trocknen im Vakuum über Phosphorperoxyd erst bei  $61^\circ$  und dann bei  $100^\circ$  0.0168 g an Gewicht.

$(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} + 1 \text{ aq})$  (268.58). Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  6.71. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  6.12.

Beim Stehen an der Luft wurden wieder 0.0168 g an Gewicht aufgenommen.

0.27475 g Sbst.: 0.1475 g AgCl.

$(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} + 1 \text{ aq})$  (268.58). Ber. Cl 13.2. Gef. Cl 13.12.

London W., Davy-Faraday Laboratory, 21 Albemarle Str.

<sup>1)</sup> A. 259, 57.