

121. Emil Votoček und Jan Burda: Über die Nitrierung halogen-acylierter Aniline¹⁾.

(Eingegangen am 19. Mai 1915.)

Seit den Zeiten Kekulé's beschäftigte sich bereits eine Reihe Chemiker mit Problemen, welche die Entstehung der Isomeren bei der Substitution der Wasserstoffatome am Benzolkerne durch verschiedene elementare oder Gruppen-Substituenten betreffen. Besonders oft wurde die Frage studiert, von welchen Bedingungen die Bildung der isomeren Bisubstitutionsprodukte *ortho*, *meta* und *para* abhängig ist, und es sind in dieser Beziehung zahlreiche Regelmäßigkeiten aufgefunden worden. Alles was auf diesem Felde experimentell erforscht wurde, hat im Jahre 1910 A. F. Holleman in seinem ausführlichen und kritischen Buche: »Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern« zusammengestellt. Das Studium dieser verdienstvollen Monographie legt klar vor Augen, welche Lücken noch in der Bearbeitung des oben genannten wichtigen Problems vorliegen, es gab uns die Anregung zu dieser Arbeit.

Wir haben es unternommen zu erforschen, wovon die Orientierung nach *ortho*, *meta*, *para* bei der Nitrierung acylierter Aniline abhängt. Alle Forscher, die derartige Körper, besonders das Acetanilid und Benzanilid, nitrierten, kamen zu dem Schluß, daß sich bei Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen das *ortho*- und *para*-Nitroderivat bildet, wogegen das *meta*-Derivat entweder überhaupt nicht oder in verschwindend kleiner Menge aufgefunden wurde; nur Tingle und Blanck glauben, ein *meta*-Nitroderivat erhalten zu haben, doch sind die Beweise dafür, wie Holleman mit Recht hervorhebt, ganz ungenügend. Wir stellten uns die Frage, ob der Ersatz eines Wasserstoffatoms in der Aminogruppe durch den Rest stärkerer Säuren als dies Ameisen-, Essig- und Benzoesäure sind, etwa in anderer Weise orientierend auf die eintretende Nitrogruppe wirken wird, ob nämlich die erwähnte Substitution günstigen Einfluß auf die *meta*-Orientierung bei der Nitration haben wird. Wir nitrierten zu diesem Zweck Anilide mit Resten von Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure, also von Säuren, die der Essigsäure durch ihre Stärke weit überlegen sind. Kurz wir gingen von Chloracetyl-anilin, $C_6H_5.NH.CO.CH_2Cl$, Dichloracetyl-anilin, $C_6H_5.NH.CO.CHCl_2$, und Trichloracetyl-anilin, $C_6H_5.NH.CO.CCl_3$, aus und nitrierten sie, indem wir sie in der Kälte in überschüssige rauchende Salpetersäure

¹⁾ »Vorgelegt der Česká akademie císaře Františka Josefa pro vědy, slovesnost a umění« zu Prag in der Sitzung vom 26. Februar 1915.

eintrugen. Auf diese Art erhielten wir gut charakterisierte Mononitroderivate der genannten Anilide, von denen einige neu sind. Die Lage der Nitrogruppe bestimmten wir jedesmal durch Verseifung zu dem entsprechenden Nitranilin. Es ergab sich dabei, daß in allen von uns untersuchten Fällen sich nur das *ortho*- und *para*-Nitroderivat gebildet hatte, während das *meta*-Nitroderivat auch bei sorgfältigster Verarbeitung der Mutterlaugen nicht gefunden werden konnte.

Es geht daraus hervor, daß die mehr oder weniger ausgesprochen negative Natur des an die Aminogruppe gebundenen Acyles die Orientierung der in den Kern eintretenden Nitrogruppe nicht beeinflußt. Erwägt man, daß bei der Nitrierung des in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure gelösten Anilins, also darin als Sulfat,

$C_6H_5.N \begin{matrix} \diagup H \\ | H \\ \diagdown H \\ | HSO_4 \end{matrix}$, enthaltenen Amins, sich viel *meta*-Nitroderivat bil-

det, so gelangt man zur Ansicht, daß für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Orientierung eher der Umstand entscheidet, ob der Stickstoff des Amins drei- oder fünfwertig fungiert. Im ersten Falle, welcher für die Anilide wahrscheinlich ist, wird die Nitrogruppe nach *ortho* und *para* orientiert, wogegen im zweiten Falle, wie z. B. beim Anilinsulfat, die *meta*-Stellung bevorzugt wird.

Wir beabsichtigen, diese Verhältnisse noch näher zu verfolgen und auch den eventuellen Einfluß der Halogenacycle bei der Chlorierung, Bromierung, Jodierung und Sulfurierung aromatischer Amine zu studieren.

Experimenteller Teil.

Chloracetyl-anilin, $C_6H_5.NH.CO.CH_2Cl$.

Diese Verbindung ist schon von mehreren Autoren aus Chloracetylchlorid und Anilin dargestellt worden. Tommasi¹⁾ brachte diese zwei Körper (1 Mol. zu 1 Mol.) direkt ohne Lösungsmittel in Reaktion und gibt den Schmelzpunkt sehr unrichtig an, da er offenbar ein Gemisch von Chloracetyl-anilin und Anilin-chlorhydrat erhielt. P. J. Meyer²⁾ benutzte ätherische Lösungen (1 Mol. Chloracetylchlorid und 2 Mol. Anilin) und erhielt nach dem Verjagen des Lösungsmittels und dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser reines Chloracetyl-anilin (Schmp. 134.5°). Wir fanden es vorteilhaft, in Benzollösung zu arbeiten, indem wir auf diese Weise 1 Mol. Chloracetylchlorid mit 2 Mol. Anilin zusammenbrachten. Der ausgeschiedene weiße Niederschlag wurde nach einigen Stunden filtriert,

¹⁾ Tommasi, Bl. [3] 19, 400 [1898]. ²⁾ P. J. Meyer, B. 8, 1153 [1875].

mit Benzol ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Das Anilin-chlorhydrat wurde durch heißes Wasser entfernt und der Rückstand bis zum konstanten Schmp. 135° aus Weingeist umkrystallisiert. Das Produkt bildet weiße, glänzende Krystalle.

Nitrierung des Chloracetyl-anilins.

In der Literatur sind von den Mononitroderivaten bisher nur die *meta*-Verbindung und das *para*-Nitroderivat beschrieben. Sie sind durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf die betreffenden Nitraniline in ätherischer resp. benzolischer Lösung erhalten worden¹⁾. Um zu einem Mononitro-chloracetyl-anilin zu gelangen, trugen wir nach und nach insgesamt 20 g trocknes Chloracetyl-anilin in 60 g konzentrierte Salpetersäure (94 %) ein, die durch Eis und Salz auf etwa 7° abgekühlt war. Bald darauf, nachdem alles Anilid eingetragen war, schied sich das Nitroderivat aus, und die Reaktionsflüssigkeit ging bald in einen Krystallbrei über. Nach einigen Minuten wurde alles mit Eis gefällt, rasch abgesaugt und der Niederschlag mit kaltem Wasser nachgewaschen. Der Schmelzpunkt des aus 96-proz. Alkohol umkrystallisierten Produktes wies auf ein Gemenge hin. Durch weiteres Krystallisieren aus siedendem Toluol erhielten wir ein konstant zwischen 185—185½° schmelzendes Produkt, welches die Zusammensetzung eines mononitrierten Chloracetyl-anilins, $C_8H_7(NO_2).NH.CO.CH_2Cl$, hatte.

$C_8H_7O_3N_2Cl$. Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.49.

In alkoholischem Kali löst es sich mit gelber Farbe.

Die Lage der eingetretenen Nitrogruppe ging aus der Verseifung des Produktes hervor. Wenn wir nämlich den Nitrokörper mit der 10-fachen Menge 18-proz. Salzsäure 1½ Stunden kochten und nachher die Salzsäure mittels Natriumacetats abstumpften, erhielten wir einen schönen, gelben, krystallinischen Niederschlag, der alle Eigenschaften des *p*-Nitranilins zeigte (Schmp. 148—150°).

Der bei der Nitrierung von Chloracetyl-anilin gebildete und in Toluol schwieriger lösliche Körper ist also das *p*-Nitro-chloracetyl-anilin. E. Deutsch²⁾, welcher Chloracetylchlorid auf *p*-Nitranilin einwirken ließ, erhielt allem Anscheine nach keinen reinen Körper, denn er gibt von ihm an, daß er schon bei 124° sintert und bei 151° schmilzt, während unser Produkt scharf und zwar zwischen 185—185½° schmilzt.

Die von dem *para*-Nitroderivate hinterbliebenen Mutterlaugen in Toluol und Alkohol wurden im Vakuum abgedampft. Durch Um-

¹⁾ E. Deutsch, C. 1908, I, 49.

²⁾ E. Deutsch, C. l. c.

krystallisierung aus Alkohol und schließlich aus Benzol wurde ein Produkt vom konstanten Schmp. 90—93° isoliert, welches im Gegensatz zu dem *para*-Derivate mit alkoholischem Kali eine rote Färbung lieferte. Die Verbindung war wiederum ein mononitriertes Chloracetyl-anilin, $C_6H_4(NO_2).NH.CO.CH_2Cl$.

$C_9H_7O_3N_2Cl$. Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.53.

Die Verseifung mittels Salzsäure zeigte, daß es ein *ortho*-nitriertes Chloracetyl-anilin darstellt, denn es lieferte durch Abspaltung der Chloracetylgruppe *o*-Nitrilanilin (Schmp. 71°).

Als weiteren Beweis, daß dies wirklich zutrifft, stellten wir den Körper auch durch Kombinierung von *o*-Nitrilanilin mit Chloracetylchlorid dar. Eine Lösung von 4.5 g *o*-Nitrilanilin in 55 g wasserfreiem Äther wurde mit 2.3 g Chloracetylchlorid in 10 g Äther versetzt. In kurzer Zeit begann die Anscheidung eines krystallinischen Niederschlages. Nach 24 Stunden wurde filtriert und mit Äther gewaschen, wobei das Anilid in Lösung ging, während das salzsaure Nitrilanilin ungelöst blieb. Aus der ätherischen Lösung wurde nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol ein zwischen 90—93° schmelzendes, also mit dem oben beschriebenen identisches Produkt erhalten.

In den weiteren Mutterlaugen bemühten wir uns, das *meta*-Nitroderivat aufzufinden. Wir destillierten das Lösungsmittel im Vakuum ab und verseiften den Rückstand in der Kälte mittels wäßriger Kalilauge (1:2). Dann wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillate schüttelten wir durch Benzol nur Krystalle vom Schmp. 71° aus, also wiederum *o*-Nitrilanilin. Der nicht mit Wasserdampf übergegangene Rückstand wurde konzentriert und lieferte noch ein wenig *p*-Nitrilanilin (Schmp. 145—149°).

Die Mutterlaugen vom *o*-Nitrilanilin wurden mittels Zinks und Salzsäure reduziert, lieferten jedoch mit salpetrigsaurem Natrium kein Bismarckbraun, wodurch die Gegenwart von *m*-Phenylendiamin ausgeschlossen ist.

Es wurde also das *meta*-Derivat nicht einmal in den letzten Mutterlaugen vorgefunden, so daß man praktisch als einzige Produkte bei der Nitrierung von Chloracetyl-anilin durch Salpetersäure (94-prozentige) nur das *o*- und *p*-Nitroderivat betrachten kann.

Dichloracetyl-anilin, $C_6H_5.NH.CO.CHCl_2$.

Das nötige Anilid stellten wir aus 2 Molekülen Anilin und 1 Molekül Dichloracetylchlorid in Benzollösung dar: Zu 12.6 g Anilin in 63 g Benzol wurden unter Kühlung 10 g Dichloracetylchlorid in 50 g Benzol zugesetzt. Das Gemenge erwärmte sich stark. Nach mehreren Stunden wurde die Reaktion durch 1½-stündiges Kochen am Rückflußkühler beendet, der Krystallbrei heiß abgesaugt und mit

warmem Benzol gewaschen. Das Filtrat schied farblose Krystalle vom Schmp. 117—120° aus. Eine weitere Menge erhielten wir aus dem in Benzol ungelösten Rückstände mittels heißen Wassers, wobei Anilinchlorhydrat in Lösung ging. Die vereinigten Produkte lieferten, aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert, reines Dichloracetyl-anilin, welches konstant zwischen 118—121° schmolz.

Nitrierung des Dichloracetyl-anilins.

27 g konzentrierte Schwefelsäure (94%), auf — 2° abgekühlt, wurden nach und nach mit zusammen 9 g pulverigem trockenem Anilid versetzt. Nach dessen Eintragen wurde die Lösung noch etliche Minuten in der Kältemischung gelassen, dann mit Eis gefällt, der erhaltene krystallinische, schwachgelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Produkt schmolz in sehr weiten Grenzen (65—121°), war also ein Gemenge. Durch Umkrystallisieren aus heißem Toluol wurde daraus ein konstant zwischen 128—130° schmelzendes Produkt erhalten, welches nach der Chlorbestimmung einmal nitriertes Anilid $C_6H_4(NO_2).NH.CO.CHCl_2$ darstellt.

$C_8H_6O_3N_2Cl_2$. Ber. Cl 28.48. Gef. Cl 28.33.

Dessen nähere Natur wurde durch Verseifung mittels 18-proz. Salzsäure ermittelt, wobei *p*-Nitranilin, Schmp. 147—148.5°, erhalten wurde. Es hat sich also bei der Nitrierung *p*-nitriertes Dichloracetyl-anilin gebildet.

Aus den vereinigten Toluolmutterlaugen erhielten wir durch Abdampfen und Krystallisieren des Rückstandes aus Alkohol hellgelbe Krystalle, welche konstant zwischen 78—80° schmolzen und in alkoholischem Kali mit orangeroter Farbe löslich waren. Ihr Chlorgehalt stimmte mit der Formel eines Mononitroderivates $C_6H_4(NO_2).NH.CO.CHCl_2$ überein:

$C_8H_6O_3N_2Cl_2$. Ber. Cl 28.48. Gef. Cl 28.93.

Die auf oben beschriebene Art ausgeführte Verseifung des Produktes lieferte *o*-Nitranilin (Schmp. 69—71°), woraus hervorgeht, daß der Körper *o*-nitriertes Dichloracetyl-anilin war. In den alkoholischen Mutterlaugen konnten wir kein *meta*-Derivat auffinden.

Trichloracetyl-anilin, $C_6H_5.NH.CO.CCl_3$.

Dieses Anilid ist schon von verschiedenen Forschern aus Trichloracetylchlorid und Anilin dargestellt worden und zwar entweder ohne Anwendung von Lösungsmitteln von Tommasi und Meldola¹⁾ oder in ätherischer Lösung²⁾. Wir arbeiteten in Benzollösung.

¹⁾ Tommasi und Meldola, Bl. [3] 21, 398 [1899].

²⁾ W. E. Judson, B. 3, 783 [1870].

Zu 40 g Anilin in 100 g trockenem Benzol wurden tropfenweise 40 g Trichloracetylchlorid in der genannten Menge Benzols zugesetzt. Der kristallinische Brei wurde nach mehreren Stunden abgesaugt, mit etwas Benzol gewaschen und der Rückstand getrocknet. Mit heißem Wasser wurde daraus das salzsaure Anilin entfernt und das Ungelöste aus warmem verdünntem Weingeist umkrystallisiert.

Wir erhielten dadurch das reine Trichloracetyl-anilin als weiße Krystalle, welche konstant zwischen 95—97° schmolzen, also etwas höher, als Tommasi und Meldola angaben. Die Angabe Judsons, daß es bei 82° schmilzt, bezieht sich offenbar auf sehr unreine Substanz.

Auch aus der benzolischen Mutterlauge wurde noch etwas reines Produkt erhalten, so daß die Gesamtausbeute etwa 90% der Theorie betrug.

Nitrierung des Trichloracetyl-anilins.

In 3 Tle. konzentrierte Salpetersäure (94-prozentige) wurde unter Umrühren und Kühlen mit Eis und Salz portionsweise zusammen 1 Tl. Anilid eingetragen. Die Temperatur stieg während der Reaktion auf etwa 20°; nach einigen Minuten wurde mit Eis gefällt. Das Produkt war ein Gemenge (Schmp. zwischen 100—125°); durch Krystallisierung aus heißem Toluol und dann aus 96% Alkohol (bei Anwendung von Tierkohle) wurden weiße Nadelchen vom konstanten Schmp. 146—147° erhalten. Deren Verseifung lieferte *p*-Nitranilin (Schmp. 148°).

Aus den Mutterlaugen nach der Krystallisierung des *p*-nitrierten Anilids konnten wir ein gelbes, zu Ende zwischen 70—72° schmelzendes Produkt isolieren, durch dessen Verseifung wir *o*-Nitranilin erhielten (Schmp. 70—73°). Das *p*-Nitroanilid löst sich in alkoholischem Kali gelb, das *o*-Nitranilid orangerot auf.

Die von dem *o*-nitrierten Anilid erhaltenen Mutterlaugen wurden abgedampft und der Rückstand mit Salzsäure verseift. Jedoch wurde darin durch Reduktion mit Zink und Salzsäure und Einwirkung von Natriumnitrit kein *m*-Nitranilin nachgewiesen.

Es bildeten sich also auch bei der Nitrierung des Trichloracetyl-anilins nur das *ortho*- und *para*-Derivat.

Nitrierung der Anilide in konzentrierter Schwefelsäure.

Wir untersuchten diese Art von Nitrierung mit Rücksicht auf die (freilich noch nicht bestätigte) Behauptung von Tingle und Blanck, daß die Nitrierung des Acetanilids in Schwefelsäure wesentlich *m*-Nitroacetanilid liefert.

Nitrierung des Chloracetylanilins.

Zu 17 g Anilid, gelöst in 170 g Schwefelsäure (66° Bé.) und auf — 3° abgekühlt, wurde langsam ein Gemenge von 10 g Salpetersäure (64-prozentig) und 10 g Schwefelsäure (66° Bé.) zugetropft. Das Gemisch wurde etwa 6 Stunden in der Kältemischung gelassen, nachher auf Eis gegossen. Aus dem hellgelben Produkt isolierten wir durch Krystallisation aus heißem Toluol zuerst *p*-nitriertes Chloracetyl-anilin (Schmp. 183—184°) und aus den Mutterlaugen durch Umkrystallisieren aus Alkohol sein Isomeres, das *o*-Nitro-chloracetyl-anilin (Schmp. 89—91°). In den Mutterlaugen von dem *o*-Nitro-derivat haben wir kein *meta*-Derivat auffinden können.

Nitrierung des Trichloracetyl-anilins.

35.7 g Anilid in 357 g Schwefelsäure wurden unter Kühlung mit Eis und Kochsalz durch langsames Zulassen von 10 g rauchender Salpetersäure (94-prozentig) nitriert. Die Temperatur stieg während der Reaktion bis etwa auf 12°. Nach einigen Stunden wurde die Reaktionsflüssigkeit in Eiswasser gegossen und dadurch ein zuerst schmieriges Nitroprodukt erhalten, das jedoch beim Waschen mit verdünnter Sodalösung erstarrte. Es lieferte beim Umkrystallisieren aus kochendem Toluol einen Körper vom Schmp. 145—146°, also das *p*-Nitroderivat.

Die dabei erhaltenen Toluolmutterlaugen enthielten offenbar ein zweifach nitriertes Produkt, denn sie gaben nach der Verseifung mit 18-prozentiger Salzsäure und Wasserdampfdestillation einen gelben krystallinischen Körper vom Schmp. 178—179°, was auf Dinitro-anilin-1.2.4 deutet. Damit stimmt auch die Rotfärbung des Körpers mit heißer verdünnter Natronlauge überein.

In den alkoholischen Mutterlaugen wurden die Isomeren *o*- und *m*- gesucht. Das erstere wurde zwar gefunden, nicht aber das *meta*-Derivat.

Organisches Laboratorium der k. k. Böhmisches Technischen Hochschule in Prag.
