

Über das Ortho-Dibrombenzol und Derivate desselben

von

Felix Schiff.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1890.)

Die grosse Wichtigkeit der ortho-substituirtten aromatischen Verbindungen für viele Synthesen und der sehr fühlbare Mangel einer bequemen Darstellungsweise des Ortho-Dibrombenzols haben mich veranlasst, dieser Frage näherzutreten und gleichzeitig einige der durch diesen Mangel verursachten Lücken in dem benachbarten Literaturgebiete zu beseitigen.

Bisher sind zur Darstellung des Ortho-Dibrombenzols zwei Verfahren bekannt: Nach dem älteren von Riese¹ eingeführten wird Benzol längere Zeit mit einem Bromüberschuss gekocht und die entstandenen Isomeren durch Krystallisation getrennt; nach dem anderen, von Körner² herrührenden Verfahren wird Ortho-Nitroanilin, welches, aus Acetanilid durch Nitriren und Verseifen mit Kalilauge darstellbar, zuerst diazotirt, das Perbromid dargestellt, dieses mit absolutem Alkohol zerlegt, aus dem entstandenen Nitrobrombenzol das entsprechende Bromanilin und daraus nach abermaliger Diazotirung und Zerlegung des Perbromides mit Natriumcarbonat das Ortho-Dibrombenzol gewonnen. Beide Methoden haben vor Allem den Nachtheil, dass sowohl beim Bromiren des Benzols als beim Nitriren des Acetanilids in Hauptmenge die entsprechenden Para- und nur in geringer Menge die Orthoverbindungen entstehen. Neben der

¹ Ann. d. Chemie u. Pharm., 164, S. 176.

² Jahresberichte der Chemie, 1875, S. 303.

schlechten Ausbeute liegt ein zweiter bedeutender Nachtheil in der Schwierigkeit, die niedrig schmelzende Ortho- vollkommen von Paraverbindung zu befreien; diese Schwierigkeit ist, wie ich später zeigen werde, bei dem nach Riese dargestellten Producte niemals überwunden worden. Das vermeintlich reine Ortho-Dibrombenzol war stets ein Gemenge der beiden Isomeren. Körner dagegen hat zwar unter Einhaltung bestimmter¹ Cautelen ein reines Ortho-Nitroacetanilid und daraus ein reines Ortho-Dibrombenzol erhalten, doch wird zur Darstellung in grösserem Masse seine Methode kaum Anwendung finden, da höchstens 15⁰/₀ des angewandten Acetanilids an Ortho-Nitroacetanilid erhältlich sind und dieses erst durch die lange Reihe der erwähnten Operationen in die gewünschte Verbindung überführt werden kann; und in der That wurde auch von anderen Forschern immer mit dem leichter darstellbaren Riese'schen Präparate gearbeitet.

Aus diesen Gründen habe ich den Umweg eingeschlagen, zuerst im Monobrombenzol die Parastelle zu besetzen, dadurch den Eintritt des zweiten Bromatoms an diese Stelle zu verhindern und diese Paraverbindung dann so zu bromiren, dass die beiden Brom einander benachbart sind. Letzteres hatte von vornherein grosse Aussicht auf Erfolg, da zu einem im Molekül vorhandenen Bromatom ein zweites meistens in Para- und in Ortho-, nur selten in Metastellung eintritt, und für den vorliegenden Fall konnte diese Wahrscheinlichkeit durch richtige Wahl des in Para befindlichen Substituenten bedeutend erhöht werden. Führt man nämlich als solchen die Nitro- (oder Sulfo-) Gruppe ein, welche bekanntlich in ihre Metastellung die neu eintretenden Substituenten zu bringen sucht, so wirken Brom und Nitro (respective Sulfo) im gleichen Sinne orientirend auf das zweite Bromatom ein, das also durch doppelten Einfluss in die Orthostellung zum anderen getrieben wird. Für die Einführung speciell der Nitrogruppe spricht sehr die dadurch gesteigerte Reactionsfähigkeit des Broms, was mir besonders erwünscht war, da ich die hier dargestellten Verbindungen für synthetische Versuche möglichst geeignet machen

¹ Jahresber. d. Chemie, 1875, S. 345.

wollte. Es soll nun gezeigt werden, dass sich obige Voraussetzungen vollkommen bestätigt haben.

Die Darstellung des *p*-Nitrobrombenzols habe ich nach den darüber vorliegenden Angaben ausgeführt, indem ich Brombenzol allmählig in die 6- bis 7fache Menge in Eis möglichst gut gekühlter Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·53 eingoss, worauf das Ganze erstarrte, das nun in Wasser gegossen, abgesaugt, gewaschen und getrocknet wurde. Man erhält so ganz ohne Verlust die theoretische Menge an rohem Nitroproducte, welches, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, die schwer lösliche Paraverbindung vom Schmelzpunkte 126—127° sofort vollkommen rein liefert, während aus der alkoholischen Mutterlauge die Orthoverbindung erst nach wiederholtem, sehr lange fortgesetztem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 41° erreichte. Dies zusammengehalten mit dem Umstande, dass die Ausbeute an Paraverbindung circa 80%, die an Orthoverbindung circa 20% beträgt, zeigt am deutlichsten, um wie viel mehr jene Verbindung zur Darstellung eines *o*-Dibrombenzols geeigneter ist, als diese, dass es also unzweckmässig wäre, den Körner'schen Weg etwa dadurch abzukürzen, dass man statt des Ortho-Nitroanilins das Ortho-Nitrobrombenzol als Ausgangsmaterial wählt.

Die Bromirung des *p*-Nitrobrombenzols habe ich auf verschiedene Weise versucht, anfangs mit negativem Resultate; weder bei gewöhnlicher, noch bei Siedetemperatur des Broms wirkt dasselbe auf die in Eisessig oder Äther gelöste Substanz, weder wochenlanges Erhitzen, noch Zusatz von Jod führten zu einem Erfolge. Das Brom unter Druck einwirken zu lassen, war nicht rathsam, da die NO₂-Gruppe dabei leicht durch den gebildeten HBr reducirt werden konnte. Dagegen erwies sich die von Scheufelen¹ in die Wissenschaft eingeführte Methode des Bromirens im geschlossenen Rohre bei Gegenwart von Eisenchlorid auch hier als vorzüglich. Genau nach Scheufelen's Angabe wurde das Brom getrocknet und mittelst Bürette in theoretischer Menge nebst der zur vollständigen Umsetzung in Eisen-

¹ Ann. d. Chemie, 231, S. 152.

bromid nöthigen Menge sublimirten Eisenchlorids hinzugefügt. Statt letzteres zu wägen, wobei es immer Feuchtigkeit anzieht, benützte ich mit Vortheil eine bürettenartige Vorrichtung: Ich liess das Eisenchlorid aus dem mit durchbohrtem Pfropfen geschlossenen Präparatenglase in eine mit zwei Marken getheilte Glasröhre fallen, welche durch einen mit Quetschhahn verschliessbaren Schlauch mit einem bis zum Boden der Einschmelzröhren reichenden Glasrohr verbunden war; durch Öffnen des Hahnes, Ablassen des Chlorids von einer Marke zur anderen kann man unter Ausschluss der Feuchtigkeit in kürzester Zeit eine grosse Anzahl von Röhren füllen. Nach mehreren Vorversuchen bei verschiedener Temperatur und Dauer der Einwirkung habe ich als günstigste Bedingungen die folgenden gefunden: Die Röhren wurden mit 20 g Substanz, der entsprechenden Menge Brom und Eisenchlorid beschickt, und auf 85—90° während 50 Stunden erhitzt, nach welcher Zeit weiteres Erhitzen keinen Druck mehr im Rohre erzeugt.

Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschah in folgender Weise: Der rothbraune zähflüssige Röhreninhalt, der noch schwach nach Brom riecht, wurde in Wasser gegossen und bis zum Verschwinden der Eisenreaction gewaschen, wobei er bald erstarrt. Das Waschwasser habe ich nach Zusatz von Kalilauge theils durch Destillation mit Wasserdampf, theils durch Ausschütteln mit Äther auf Aniline geprüft, jedoch mit negativem Resultate. Die gewaschene Masse wurde in heissem, 90^o/_o-igem Alkohol gelöst, aus welchem sich beim Erkalten weisse Blättchen, zuweilen Nadeln vom Schmelzpunkte 58—59° abscheiden; man erhält dabei von dieser Verbindung sogleich circa 50^o/_o der theoretischen Menge des zu erwartenden Dibrom-Nitrobenzols. Aus der alkoholischen Mutterlauge fallen weitere Fractionen als braunes Öl aus, das sehr schwer zum Erstarren zu bringen ist, weshalb es am besten nach Abdestilliren des Alkohols und Trocknen mit Chlorcalcium im Vacuum destillirt und das hellgelb übergehende, nun leicht erstarrende Öl wieder aus Alkohol umkrystallisirt wird. Auf diese Weise werden neben Spuren unveränderter Substanz im Ganzen circa 90^o/_o der theoretischen Menge der neuen Verbindung gewonnen. Dieselbe erwies sich bei der Analyse als ein **Dibrom-Nitrobenzol**:

- I. 0·3388 *g* gaben 0·3228 *g* Kohlensäure und 0·0392 *g* Wasser.
 II. 0·2065 *g* lieferten mit Kalk 0·2783 *g* Bromsilber.

| | Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}_2$ | Gefunden | |
|----------|---|----------|-------|
| | | I. | II. |
| C | 25·67 | 25·97 | — |
| H..... | 1·07 | 1·28 | — |
| Br | 56·84 | — | 57·22 |
| N..... | 4·99 | — | — |
| O..... | 11·41 | — | — |

Diese Substanz ist vollkommen identisch mit dem von Körner¹ durch Nitriren seines *o*-Dibrombenzols erhaltenen Nitroproducte vom Schmelzpunkte 58·6°. Auch meine Verbindung schmilzt bei 58—59°, krystallisirt bald in Nadeln, bald in Prismen oder Blättchen, ist in Alkohol und in Eisessig leicht löslich, lässt sich sublimiren und ist mit Wasserdämpfen flüchtig; die Farbe ist aber nicht grünlichgelb, sondern weiss, mit schwachem Stiche ins Gelbliche. Da aus dem *p*-Nitrobrombenzol auch die Entstehung des bei 61°, also nur um 3° höher schmelzenden *m*-Dibrom-Nitrobenzols möglich wäre, so habe ich, um die Identität der vorliegenden mit der von Körner dargestellten Verbindung ausser Frage zu setzen, nach seiner Vorschrift² alkoholisches Ammoniak mehrere Tage bei 190° einwirken lassen und nach Umkrystallisiren des Röhreninhaltes aus heissem Wasser hellgelbe, leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 104° erhalten, während das Meta-Dibrom-Nitrobenzol ein bei 151° schmelzendes, schwer lösliches Brom-Nitroanilin liefern müsste. In einem zweiten Versuche wurden die für die Darstellung dieser letzteren Verbindung von Körner angegebenen Bedingungen³ (12- bis 15ständiges Erhitzen auf 155—160°) genau eingehalten, nie aber das bei 151° schmelzende Product erhalten, wodurch bewiesen ist, dass vorliegendes Dibrom-Nitrobenzol kein Gemenge von Ortho- und Meta-, sondern nur Orthoverbindung ist und dass jene Gesetzmässigkeit, welche die Stellung der

¹ Jahresber. d. Chemie, 1875, S. 305.

² l. c., S. 350.

³ l. c., S. 348.

Substituenten zu einander beeinflusst, hier eine schöne Bestätigung findet.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure habe ich einen kleinen Theil des Dibrom-Nitrobenzols in das ebenfalls schon von Körner erhaltene Dibromanilin verwandelt und bin durch Behandeln desselben mit Äthylnitrit zum **Ortho-Dibrombenzol** gelangt. Dasselbe ist ebenso wie das nach Riese oder das nach Körner dargestellte eine stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 224° und zeigt auch das vom Meta-Dibrombenzol verschiedene Verhalten,¹ indem es sich in kalter rauchender Salpetersäure unter Erwärmen löst und dann auf Wasserzusatz ein anfangs öliges Nitroproduct liefert. Dagegen erstarrt mein *o*-Dibrombenzol in einer Kältemischung von Chlorcalcium und Schnee schon bei -5° und schmilzt dann bei -1° . Riese, wie V. Meyer und Stüber¹ haben beobachtet, dass das Ortho-Dibrombenzol erst bei -25° und auch dann erst nach Berührung mit einem Glasstabe erstarre, während V. Meyer und Wurster² später fanden, dass die Verbindung, welche sie durch sehr häufiges Ausfrieren und Absaugen von Para-Dibrombenzol befreit glaubten, nicht mehr zum Erstarren zu bringen sei, ohne dadurch die Frage entschieden zu haben, ob Riese ein unreines Präparat hatte oder dieses Nichterstarren Folge von Unreinheit sei. Dem gegenüber muss hier bemerkt werden, dass ein nach dieser letzteren Methode angeblich ganz von Paraverbindung befreites, wasserhelles, bei 224° siedendes Präparat nach dreijährigem Stehen im hiesigen Laboratorium noch sehr bedeutende Mengen an fester Substanz absetzte; die vollständige Trennung der beiden Isomeren scheint also kaum möglich, jedenfalls waren sämtliche Präparate, welche die genannten Forscher in Händen hatten, nicht rein. Dagegen ist das von mir dargestellte *o*-Dibrombenzol a priori frei von Para- und, wie oben nachgewiesen, auch frei von Metaverbindung, und zeigt diese grössere Reinheit auch thatsächlich durch den um 20° höheren Erstarrungspunkt.

Dieser Beweis ist demnach ganz unabhängig davon, ob Körner's Ortho-Dibrombenzol rein oder unrein gewesen, sondern setzt, da nur die Abwesenheit der Metaverbindung nachzu-

¹ Ann. d. Chemie u. Pharm., 165, S. 178, 169.

² Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 6, S. 1492; 7, S. 1561.

weisen war, bloss die Reinheit des Meta-Dibrombenzols voraus, mit welchem Körner gearbeitet und welches in seinen Eigenschaften mit dem von anderen Forschern erhaltenen vollkommen übereinstimmt. Die früher besprochene Identität des von Körner und des von mir dargestellten Ortho-Dibrom-Nitrobenzols war also für die Reinheit meines Ortho-Dibrombenzols weder erforderlich, noch beweisend, wohl aber kann umgekehrt aus letzterer geschlossen werden, dass auch Körner's Ortho-Dibrom-Nitrobenzol rein war. Dies wird nun in auffallendster Weise dadurch bestätigt, dass auch Körner's aus Nitroanilin dargestelltes Ortho-Dibrombenzol bei -6° erstarrte, womit die von V. Meyer¹ in Frage gestellte Reinheit des Körner'schen Präparates vollkommen erwiesen ist. Die Nachtheile der Darstellungsweise desselben habe ich bereits früher erwähnt.

Im Anschlusse hieran sei nebenbei erwähnt, dass das **Meta-Dibrombenzol** in einer Kältemischung von Kohlensäure und Äther erstarrt und dann bei $+1$ bis $+2^{\circ}$ schmilzt.

Da das Dibrom-Nitrobenzol bei mehreren damit begonnenen synthetischen Versuchen noch nicht die gehoffte Reactionsfähigkeit zeigte, so habe ich eine zweite Nitrogruppe in die Verbindung eingeführt. Ich bin dadurch zu **Ortho-Dibrom-Dinitrobenzolen** gelangt, über welche eine kurze Abhandlung Austen's² besteht, der durch Nitriren des *o*-Dibrombenzols drei Dinitroverbindungen erhielt, von denen er nur zwei, und auch diese ohne Angabe der Constitution und ohne Beleganalysen mit wenigen Worten beschreibt. Da sein Ausgangsmaterial das Riese'sche Präparat war und daher, wie aus dem Vorhergehenden folgt, ein Gemenge von *o*- und *p*-Dibrombenzol gewesen sein muss, so ist es nicht zu verwundern, dass ich zu anderen Verbindungen gelangte; vor Allem habe ich das in Eisessig schwer lösliche, bei 158° schmelzende Product nicht erhalten, es ist somit ungemein wahrscheinlich, dass dasselbe identisch ist mit dem von Austen an anderer Stelle³ beschriebenen Para-Dibrom-Dinitrobenzol vom Schmelz-

¹ l. c.

² Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 8, S. 1182.

³ Ebendaselbst 9, S. 622.

punkte 159°, also nur von der Unreinheit des Ortho-Dibrombenzols herrührt.

Das Nitriren des Dibrom-Nitrobenzols habe ich in folgender Weise ausgeführt: Die Substanz wurde in der zehnfachen Menge concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1·53) gelöst, mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt und 12^h am Wasserbade erwärmt. Beim Eingiessen des Säuregemisches in viel Wasser fällt ein gelbliches Öl, das nach längerem Stehen erstarrt; es wurde abfiltrirt und zur vollständigen Entfernung eingeschlossener Säure nochmals unter Wasser geschmolzen. Abgepresst und getrocknet stellt es eine gelblich weisse Masse dar, mit intensivem scharfen Geruche. In heissem Eisessig gelöst, fällt beim Erkalten ein Krystallbrei weisser Nadeln aus, welche von der Mutterlauge abgesaugt wurden und nach Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 114—115° schmolzen. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab die Formel eines Dinitro-Dibrombenzols:

0·3625 g gaben 0·2940 g Kohlensäure und 0·0207 g Wasser.

0·4135 g lieferten nach Dumas 30·8 cm³ Stickstoff bei 22° und 757·6 mm Barom.

0·4125 g gaben mit Kalk geglüht 0·4817 g Bromsilber.

| | Berechnet für <u>C₆H₂Br₂N₂O₄</u> | Gefunden | | |
|--------------|--|----------|------|-------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 22·12 | 22·12 | — | — |
| H | 0·61 | 0·63 | — | — |
| Br | 8·60 | — | 8·47 | — |
| N | 48·99 | — | — | 49·57 |
| O | 19·67 | — | — | — |

Diese Verbindung, welche ich inzwischen als α -Dinitro-Dibrombenzol bezeichne, ist in Wasser, auch kochendem, unlöslich, schwer löslich in Petroleumäther, kaltem Eisessig und Alkohol, leichter in heissem Eisessig und Alkohol, ebenso in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform; in Salpetersäure ist sie löslich und wird durch Wasserzusatz vollständig ausgefällt. Sie krystallisirt aus Eisessig in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen, die denen der β -Verbindung ungemein ähnlich sind,

zur Messung aber nicht geeignet waren; aus Schwefelkohlenstoff je nach der Concentration in weissen decimeterlangen Nadeln oder in dünnen Blättchen, aus Petroleumäther in feinen seidenglänzenden Nadeln. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und lässt sich leicht sublimiren.

Körner¹ hat aus dem Meta-Dibrombenzol ein bei 117° schmelzendes Dinitroproduct erhalten; die Dinitroverbindungen des Ortho- und des Meta-Dibrombenzols differiren also im Schmelzpunkte um nur 3°, ganz ebenso wie die Mono-Nitroverbindungen vom Schmelzpunkte 58°, respective 61°.

Aus der Eisessig-Mutterlauge dieser α -Verbindung krystallisirt nach weiterem Concentriren eine Fraction, die zwischen 50° und 60°, nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 71° schmilzt und aus kleinen weissen Nadeln besteht. Die Stickstoffbestimmung ergab auch für diese Verbindung die Formel eines Dinitro-Dibrombenzols.

0.5515 g im Vacuum getrocknet gaben 40.5 cm³ Stickstoff bei 19.5° und 753 mm Barom.

| Berechnet für | Gefunden |
|---|-----------------------------|
| <u>C₆H₂Br₂N₂O₄</u> | <u> </u> |
| N. 8.60 | 8.34 |

Dieses β -Dinitro-Dibrombenzol unterscheidet sich von der α -Verbindung ausser im Schmelzpunkte 71° durch die leichte Löslichkeit in Eisessig und Alkohol; ferner krystallisirt es aus Schwefelkohlenstoff nicht in langen Nadeln, sondern in kleinen rhombischen Tafeln, ähnlich wie aus Eisessig. Aus diesem letzteren Lösungsmittel habe ich sehr gut ausgebildete Krystalle erhalten.

Herr Prof. v. Lang, welchem ich an dieser Stelle meinen besten Dank hiefür ausspreche, hatte die Freundlichkeit, die Krystalle zu messen und mir hierüber Folgendes mitzutheilen:

„Krystallsystem rhombisch.

Elemente $a : b : c = 1 : 0.8541 : 0.5700$.

Beobachtete Formen: 010, 100, 001, 110, 101, 111.

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche 010.

¹ Jahresber. d. Chemie, 1875, S. 333.

Die Krystalle der α -Verbindung (Schmelzpunkt 114°) hatten ganz das gleiche Aussehen und die gleiche Farbe, doch eigneten sich dieselben ihrer abgerundeten Flächen wegen nicht zur Messung.“

Um die Constitution dieser beiden Dibrom-Dinitrobenzole nachzuweisen, habe ich die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die α -Verbindung und das Verhalten beider Verbindungen gegen alkoholisches Ammoniak untersucht.

Die α -Dinitroverbindung wurde mit concentrirter Salzsäure übergossen, am Sandbade erwärmt und allmählig die doppelte Menge, als nach der Theorie zur Reduction der beiden Nitrogruppen erforderlich, an Zinn hinzugefügt. Bei der Reaction lassen sich deutlich zwei Phasen unterscheiden; anfangs schmilzt die Substanz zu einem hellgelben Öle, nach weiterem Erwärmen jedoch scheidet sie sich als fester grauer Körper ab und geht erst nach mehrstündigem Kochen in Lösung. Dieselbe wird anfangs röthlich, dann grünlichgelb, und beim Erkalten scheidet sich das Zinnchlorür-Doppelsalz in weissen glänzenden Flocken aus. Es wurde abgesaugt, in Wasser, worin es leicht löslich, aufgelöst und in überschüssiges dunkelgelbes Schwefelammonium eingegossen, wobei ein weisses krystallinisches Pulver niederschlägt, welches abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst wurde. Mit so viel Wasser verdünnt, dass in der Wärme Alles gelöst bleibt, scheidet die Lösung beim Erkalten weisse Nadeln ab; dieselben schmelzen bei 137° , wurden abgesaugt, bei 100° getrocknet und analysirt. Die Analysen bestätigten die erwartete Formel eines **Dibrom-Phenylendiamins**.

0·3605 g gaben 0·3595 g Kohlensäure und 0·0755 g Wasser.
 0·3687 g gaben 34 cm^3 Stickstoff bei 21° und 752 mm Barom.
 0·2038 g gaben mit Kalk geglüht 0·2900 g Bromsilber.

| | Berechnet für <u>$C_6H_2Br_2N_2$</u> | Gefunden | | |
|--------------|--|----------|-------|-------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 27·13 | 27·19 | — | — |
| H | 2·26 | 2·32 | — | — |
| Br | 10·55 | — | 10·38 | — |
| N | 60·06 | — | — | 60·40 |

Aus circa 20% igem Alkohol, ebenso aus Chloroform, krystallisirt die Base in rein weissen, silberglänzenden Nadeln, dieselben dienten als Analysenmaterial; aus 90% oder absolutem Alkohol dagegen fallen dünne Blättchen, mit einem Stiche ins Röthliche. Der Schmelzpunkt des rein weissen Präparates ist sehr scharf bei 137°, unter plötzlicher Zersetzung, Braunfärbung und Aufschäumen; je länger aber die Verbindung mit Alkohol in Berührung und je stärker derselbe ist, umso dunkler roth wird das Präparat, wobei der Schmelzpunkt merkwürdigerweise steigt, ohne noch bei 150° constant oder scharf zu werden. Diese Blättchen lassen sich wieder durch Krystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol in die weissen Nadeln verwandeln.

Die Base lässt sich nicht unverändert sublimiren, sondern zersetzt sich dabei unter Entwicklung violetter Dämpfe; in Wasser, auch kochendem, sowie in Petroleumäther ist sie unlöslich, in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol in der Wärme, in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigäther, Anilin leicht löslich.

In Salpetersäure löst sie sich mit dunkelrother, in Salzsäure mit blassrother Farbe.

Die salzsaure Lösung gibt mit Eisenchlorid rubinrothe Färbung und Niederschlag, mit Kaliumbichromat wird sie dunkelroth gefärbt, zeigt also die charakteristischen Farbenreactionen des Ortho-Phenylendiamins. Wie dieses gibt es auch mit anderen Metallsalzen Niederschläge: mit Quecksilberchlorid einen gelblichweissen, flockigen, in heissem Wasser löslichen, mit Silbernitrat einen weissen flockigen, leicht in Wasser löslichen Niederschlag, aus dessen wässriger Lösung beim Erwärmen metallisches Silber abgeschieden wird.

In weiterer Analogie mit dem Ortho-Phenylendiamin sind auch bei dieser Base das Sulfat und Oxalat schwer löslich und fallen aus der salzsauren Lösung mit schwefelsaurem, respective oxalsaurem Ammoniak. Das Chlorhydrat, aus der ätherischen Lösung der Base durch Einleiten von Salzsäuregas dargestellt, ist ein blassrothes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver.

Um die in Rede stehende Verbindung unzweifelhaft als ein Dibrom-Ortho-Phenylendiamin zu charakterisiren, habe ich daraus in derselben Weise, wie Hinsberg¹ aus dem Ortho-Phenylen-

¹ Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 17, S. 323.

diamin eine Chinoxalinverbindung dargestellt. Eine alkoholische Lösung von 0·85 g Base wurde in eine heisse Eisessiglösung von 0·67 g (der theoretischen Menge) Phenanthrenchinon eingegossen. Sogleich fallen hellgelbe Flocken, welche abgesaugt, gewaschen, getrocknet und in heissem Chloroform gelöst wurden. Beim Erkalten krystallisiren schwefelgelbe feine Nadeln, die bei 286° schmelzen und bei 100° getrocknet zur Analyse dienen. Dieselbe führt zur erwarteten Formel eines Diphenylen-Dibromchinoxalins, respective Dibrom-Phenanthracins.¹

0·1738 g gaben 0·3460 g Kohlensäure und 0·0390 g Wasser.

| | Berechnet für $C_{20}H_{10}Br_2N_2$ | Gefunden |
|--------|--|----------|
| C..... | 54·86 | 54·29 |
| H..... | 2·29 | 2·49 |

Die Verbindung lässt sich unzersetzt sublimiren, ist in Wasser, Eisessig, Petroleumäther unlöslich, in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol schwer löslich. Sie gibt die charakteristische Azinreaction, indem mit concentrirter Schwefelsäure dunkelviolette Lösung und dann auf Wasserzusatz gelbe flockige Fällung eintritt; von Salpetersäure wird sie dunkelgefärbt; durch Salzsäure wird sie nicht verändert, im Gegensatze zu der aus *o*-Phenylendiamin, aber in Analogie mit der aus Monobrom-*o*-Phenylendiamin² dargestellten Chinoxalinverbindung.

Durch all' dieses ist die bei 138° schmelzende Verbindung mit Sicherheit als ein Dibrom-Ortho-Phenylendiamin gekennzeichnet.

Wie früher erwähnt, hat Körner aus Meta-Dibrombenzol eine bei 117° schmelzende Dinitroverbindung dargestellt; es war daher von Interesse, mein bei 114—115° schmelzendes Ortho-Dibrom-Dinitrobenzol von jenem scharf zu unterscheiden. Da Körner durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak aus seiner Verbindung ein bei 178° schmelzendes (nicht analysirtes)

¹ Im Sinne der von Hinsberg, Annalen 237, S. 330, eingeführten Nomenclatur.

² Hinsberg, Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 18, S. 1228.

Product erhielt, so habe ich nach dieser Richtung meine Verbindung untersucht.

Dieselbe färbt sich, mit alkoholischem Ammoniak übergossen, gelb und löst sich in der Kälte langsam, beim Kochen sogleich zu einer dunkelgelben Flüssigkeit; auf diese Weise werden aber, selbst bei Anwendung eines grossen Überschusses von alkoholischem Ammoniak nur circa 60% in die unten beschriebene Verbindung verwandelt. Diese Umwandlung ist dagegen eine vollständige, wenn die Reaction im geschlossenen Rohre durch zweistündiges Erhitzen auf 110—120° vorgenommen wird. Der Röhreninhalt, nach dem Erkalten aus orangegelben dicken Nadeln und einer dunkelrothen Flüssigkeit bestehend, wird ausgegossen und die Krystalle von der Mutterlauge abgesaugt. Letztere wurde mit Schwefelkohlenstoff und Chlorwasser, sowie mit Silbernitrat auf etwa vorhandenes Bromammonium geprüft, jedoch mit negativem Resultate; die Reaction kann daher nicht in der Substitution von Brom durch die Amidogruppe bestanden haben.

Die abgesaugten Krystalle, nochmals aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, stellen orangegelbe Nadeln dar, welche bei 204—205° schmelzen, also von Körner's oben erwähneter Verbindung verschieden sind und sich bei der Analyse als ein **Dibrom-Nitroanilin** erwiesen.

0·3408 g gaben 0·3010 g Kohlensäure und 0·0510 g Wasser.

0·2733 g lieferten 22·7 cm³ Stickstoff bei 24° und 753 mm Barom.

| | Berechnet für <u>C₆H₄Br₂N₂O₂</u> | Gefunden | |
|--------------|--|----------|------|
| | | I. | II. |
| C | 24·37 | 24·09 | — |
| H | 1·36 | ·1·66 | — |
| N | 9·47 | — | 9·22 |
| Br | 53·96 | — | — |
| O | 10·83 | — | — |

Diese Verbindung ist in Wasser, auch kochendem, nur sehr schwer, in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich leicht, in concentrirter Salpetersäure erst beim Erwärmen, in concentrirter Salzsäure auch beim Erwärmen nur sehr wenig und wird aus diesen

Lösungen durch Wasser wieder unverändert ausgefällt, besitzt also keinen basischen Charakter. Beim Kochen mit Kalilauge findet keine Ammoniakentwicklung statt.

Sie lässt sich leicht sublimiren und verbreitet beim Erwärmen einen intensiven Geruch, der deutlich an den des Bienenwachses erinnert.

Diese leichte Reductionsfähigkeit der einen der beiden Nitrogruppen durch alkoholisches Ammoniak ist, wie Laubenheimer¹ gezeigt hat, charakteristisch für Ortho-Dinitroverbindungen. Hiedurch finden also die beim Dibrom-Phenylendiamin erbrachten Beweise für das Vorhandensein eines Ortho-Phenylendiamins eine weitere Bestätigung, indem durch die Reaction mit alkoholischem Ammoniak nachgewiesen ist, dass das Dibrom-Dinitrobenzol (Schmelzpunkt 114—115°) ein Ortho-Dinitrobenzol ist.

Solcher Ortho-Dibrom-Ortho-Dinitrobenzole, respective Phenylendiamine sind aus dem Dibrom-Nitrobenzol vom Schmelzpunkte 58° (1:2:4) zwei möglich: nämlich Br:Br:NO₂:NO₂ entweder 1:2:3:4 oder 1:2:4:5; daraus können dann im Ganzen drei Dibrom-Nitroaniline entstehen, nämlich Br:Br:NO₂:NH₂ entweder 1:2:3:4 oder 1:2:4:3 oder 1:2:4:5 (welches identisch mit 1:2:5:4).

Führt nun die Elimination der Amidogruppe aus dem Dibrom-Nitroanilin zu einem neuen *o*-Dibrom-Nitrobenzol, so ist die erstgenannte Stellung 1:2:3:4 bewiesen; gelangt man aber wieder zu dem ursprünglichen, so sind die beiden anderen Fälle möglich.

Die Elimination der Amidogruppe habe ich mit Äthylnitrit in folgender Weise ausgeführt:

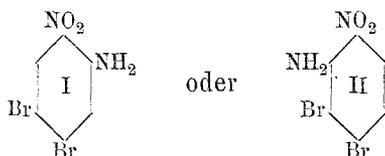
Absoluter Alkohol, in Eis gekühlt, wurde mit salpetriger Säure (aus Salpetersäure und arseniger Säure) gesättigt und das Dibrom-Nitroanilin eingetragen, wobei die Flüssigkeit roth gefärbt wird und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade Lösung eintritt. Erst nachdem das überschüssige Äthylnitrit entwichen, tritt unter heftigem Aufschäumen lebhaft Gasentwicklung ein,

¹ Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 11, 1155.

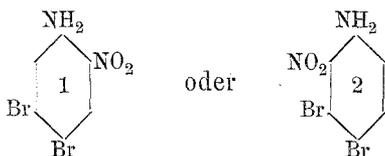
die Flüssigkeit verdampft zum grössten Theile und ein hellgelbes Öl scheidet sich ab. Mit Wasserdampf destillirt, geht eine leicht erstarrende weisse Substanz über, die, nachdem sie abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol einmal umkrystallisirt worden, je nach der Concentration desselben in weissen Nadeln oder Blättchen ausfällt, bei 58° schmilzt und mit alkoholischem Ammoniak auf 180° mehrere Tage erhitzt, wieder das bei 104° schmelzende hellgelbe Brom-Nitroanilin liefert.

Es liegt demnach wieder das ursprüngliche Dibrom-Nitrobenzol vor, d. h. bei der Reduction des aus demselben dargestellten Dibrom-Dinitrobenzols mit alkoholischem Ammoniak ist die in Orthostellung neu eingetretene Nitrogruppe amidirt worden.

Die früher genannten zwei möglichen Fälle für das beschriebene Dibrom-Nitroanilin sind also:



Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln habe ich folgenden Weg eingeschlagen: Das dieser Verbindung zu Grunde liegende, mehrfach erwähnte Dibrom-Nitrobenzol wurde reducirt und dies Dibromanilin nitriert, wobei wieder zwei Dibrom-Ortho-Nitroaniline entstehen können, nämlich:



Durch Vergleichung eines auf diese Weise erhaltenen mit dem früher beschriebenen Dibrom-Nitroanilin lässt sich die gesuchte Constitution bestimmen; je nachdem dieselbe der Formel I oder II entspricht und die andere damit verglichene Verbindung die Form 1 oder 2 besitzt, werden vier verschiedene Combinationen eintreten. Dieselben lassen sich in folgendes Schema bringen:

Erhält man bei der zweiten Darstellung ein Dibrom-Nitroanilin, welches mit dem in Frage stehenden:

A) identisch ist, so liegt die Combination 1 mit I vor, die gesuchte Constitution ist demnach I;

B) verschieden ist und bei der Reduction ein Ortho-Phenylen-diamin liefert, das mit dem früher beschriebenen:

a) identisch ist, so folgt daraus die Combination von 2 mit II, also die Constitutionsformel II;

b) verschieden ist, so sind die Combinationen 1 mit II und 2 mit I möglich, zwischen welchen folgendermassen entschieden wird: Gibt das Dibrom-Nitroanilin der zweiten Darstellung mit Athylnitrit:

α) das ursprüngliche Dibrom-Nitrobenzol, so liegt Combination 1 mit II vor, mithin die Constitution II;

β) ein anderes Dibrom-Nitrobenzol, dann folgt die Combination 2 mit I, demnach die Constitution I.

Dieses Verfahren musste also für alle möglichen Fälle Aufschluss geben, es wäre denn, dass sich bei der zweiten Darstellung weder 1 noch 2 gebildet, sondern ausschliesslich das Dibrom-Meta-Nitroanilin.

Der sub *A)* genannte Fall ist a priori der wahrscheinlichste; denn die zweite in Dibrom-Nitrobenzol eintretende Nitrogruppe findet die Parastellung zu dem einen Bromatom noch frei, wird sich daher nach analogen Fällen mit Vorliebe an diesen Platz begeben, welcher in Bezug auf das zweite Bromatom gleichwerthig ist mit der anderen, der ersten Nitrogruppe benachbarten Stellung.

Demnach habe ich zuerst das Dibrom-Anilin dargestellt, welches bereits Körner ebenfalls durch Reduction der Nitroverbindung erhalten hat. Dieselbe wurde mit Zinn und Salzsäure behandelt, das Zinnchlorid-Doppelsalz mit concentrirter Salzsäure gefällt, abgesaugt, in Wasser gelöst und mit überschüssigem Schwefelammonium zerlegt; der weisse krystallinische Niederschlag, aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt, gibt weisse silberglänzende Blättchen, die bei 80° schmelzen und auch in verdünnten Mineralsäuren löslich sind. Es ist somit identisch mit Körner's *o*-Dibrom-Anilin, dessen basische Eigenschaften zum

Unterschiede von der Metaverbindung (Schmelzpunkt 79°) er hervorhebt. Zur weiteren Charakteristik der Verbindung sei erwähnt, dass sie in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich ist, schon am Wasserbade unverändert sublimirt, starken Silberglanz und einen dem des Naphtalins täuschend ähnlichen Geruch besitzt.

Dieses Dibrom-Anilin habe ich zuerst acetylirt, dann nitrit und hierauf die Acetylgruppe verseift, und zwar in analoger Weise, wie Beilstein und Kurbatow ¹ mit dem Dichlor-Anilin verfahren sind.

Die Base wurde in Eisessig gelöst und Acetylchlorid allmählig hinzugefügt, wobei heftige Reaction und Festwerden der ganzen Masse eintritt. Dieselbe verflüssigt sich erst wieder nach längerem Kochen am Rückflusskühler unter Anwendung eines grossen Überschusses von Eisessig und Acetylchlorid.

In Wasser gegossen scheidet sich ein dunkelgelbes Öl ab, das bald zu einer gelblichweissen Masse erstarrt und hierauf in mit Eis gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) eingetragen wurde; hiebei tritt sofort Lösung und Dunkelfärbung der Salpetersäure ein. Mit Eiswasser fällt ein rothgelbes flockiges Nitroproduct, welches bei circa 225° schmilzt. Es wurde abgesaugt und durch Erwärmen mit Schwefelsäure am Wasserbade die Acetylgruppe verseift. Beim Eingiessen in Wasser fallen dunkelgelbe Flocken, die schon bei 100° schmelzen. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man orangegelbe Nadeln, die bei 202° schmelzen und deren Stickstoffbestimmung erwies, dass ein Dibrom-Nitroanilin vorlag:

0.3111 g lieferten 25.5 cm^3 bei 22° und 744 mm Barom.

| Berechnet für | Gefunden |
|---|----------|
| $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ | |
| N. 9.47 | 9.08 |

Das früher beschriebene Dibrom-Nitroanilin krystallisirt ebenfalls in orangegelben Nadeln, schmilzt aber bei $204\text{--}205^{\circ}$. Ob diese geringe Differenz im Schmelzpunkte durch noch länger

¹ Ann. d. Chemie u. Pharm., 196, S. 215, 225.

fortgesetztes Umkrystallisiren, wie ich annehme, zu beseitigen ist, konnte ich bisher wegen Mangels an Material nicht weiter untersuchen und behalte mir daher die Prüfung dieser Annahme vor. Aus letzterer würde die Identität der beiden Verbindungen folgen, mithin für das erhaltene Dibrom-Nitroanilin im Sinne des aufgestellten Beweisverfahrens die Formel I. Daraus ergeben sich dann für die drei in genetischer Beziehung stehenden Verbindungen folgende Constitutionsformeln:



Ursprünglich wollte ich den Beweis in anderer Weise führen; es sollte einerseits das Dibrom-Anilin, Schmelzpunkt 80°, in das entsprechende Dibrom-Phenol übergeführt, andererseits aus dem Dibrom-Nitroanilin, Schmelzpunkt 204—205°, zuerst ein Dibrom-Nitrophenol, daraus durch Reduction ein Dibrom-Amidophenol und mit Äthylnitrit ein zweites Dibrom-Phenol erhalten werden. Wären die beiden identisch, so wäre Formel I, im anderen Falle die Formel II erwiesen. Wegen der nicht mehr basischen Eigenschaften des Dibrom-Nitroanilins ist es mir aber nicht gelungen, mittelst Diazoreaction daraus ein Phenol darzustellen; dagegen habe ich aus dem Dibrom-Anilin ein bisher unbekanntes Dibrom-Phenol erhalten, dessen Beschreibung ich deshalb hier anschliesse:

Die Base wurde in verdünnter Schwefelsäure heiss gelöst, abgekühlt und unbeschadet der ausgefallenen Krystallmasse die theoretische Menge (1 Äquivalent) Kaliumnitrit in wässriger Lösung allmählig zugegossen, wobei Lösung und gelbe Färbung eintritt. Es wurde mit viel Wasser verdünnt und einige Zeit am Rückflusskühler gekocht; gleich beim Erwärmen findet Gasentwicklung statt; die Flüssigkeit wird milchig trübe, Öltröpfchen scheiden sich aus, die dann beim Kochen wieder in Lösung

gehen. Dieselbe wurde von einer geringen Harzmenge heiss abfiltrirt und abgekühlt; es scheiden sich weisse Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 79 bis 80° schmelzen. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz bestätigte die Formel eines **Dibrom-Phenols**:

0·3783 g Substanz gaben 0·3950 g Kohlensäure und 0·0582 g Wasser.

| | Berechnet für <u>C₆H₄Br₂O</u> | Gefunden |
|-------------|---|----------|
| C | 28·64 | 28·45 |
| H | 1·58 | 1·70 |

Die wässrige Lösung dieses Dibrom-Phenols reagirt schwach sauer und gibt mit Eisenchlorid eine violette, beim Erwärmen rothe Färbung. Es besitzt in schwachem Grade den Geruch des gewöhnlichen Phenols, löst sich leicht in Kalilauge, sowie in Soda-lösung beim Erwärmen und wird mit Salzsäure wieder ausgefällt.

Mit dem Liebermann'schen Reagens gibt es keine Färbung; ebenso verhält sich das gewöhnliche Tribrom-Phenol.

Es sublimirt leicht und unverändert in weissen Nadeln, ist in heissem Wasser löslich, in Alkohol zerfließt es und fällt dann auf Wasserzusatz nicht mehr aus. Von Äther, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Essigäther, Anilin wird es leicht gelöst und krystallisirt aus all' diesen Lösungen in kleinen weissen, radial gruppirten Nadeln. Wenn unrein, hat es einen Stich ins Röthliche.

Die Constitution dieses Phenols folgt aus dessen Bildung nämlich $\text{Br}:\text{Br}:\text{OH} = 1:2:4$.

Zum Vergleiche mit der α -Dinitroverbindung habe ich nun auch das β -Dinitro-Dibrombenzol, Schmelzpunkt 71°, mit alkoholischem Ammoniak zwei Stunden im geschlossenen Rohre auf 110—130° erhitzt.

In den Röhren war eine Fülle hellgelber, radial gruppirter Nadeln auskrystallisirt, welche von der rothen Mutterlauge abgesaugt wurden; in dieser konnte die Gegenwart einer beträchtlichen Menge Bromammonium nachgewiesen werden, mithin war bei der Reaction Brom durch die Amidogruppe ersetzt worden.

Die abgesaugte Krystallmasse, durch Waschen mit kaltem Wasser vom Bromammonium vollkommen befreit, wurde aus Alkohol umkrystallisirt; man erhält schwefelgelbe Nadeln, welche bei 153° schmelzen. Die Analyse ergab die Formel eines **Dinitrobromanilins**.

0.3163 g gaben 0.3155 g Kohlensäure und 0.0450 g Wasser.

0.3702 g gaben 50 cm^3 Stickstoff bei 15° und 746 mm Barom.

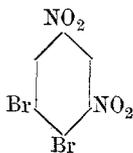
| | Berechnet für | Gefunden | |
|-------------|--|----------|-------|
| | $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrN}_3\text{O}_4$ | I. | II. |
| C | 27.51 | 27.20 | — |
| H | 1.52 | 1.58 | — |
| N | 16.04 | — | 15.51 |

Aus dieser Bildung eines Dibrom-Nitroanilins aus Dinitro-Dibrombenzol lässt sich bereits ein sicherer Schluss auf die Constitution der beiden Verbindungen ziehen; denn einerseits spricht die Thatsache, dass keine Nitrogruppe durch alkoholisches Ammoniak reducirt worden, entschieden gegen das Vorhandensein einer Ortho-Dinitroverbindung, es bleibt also nur die einzig mögliche Metaverbindung, nämlich $\text{Br}:\text{Br}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4:6$; andererseits findet in dieser Formel gerade die leichte Substituierbarkeit eines Broms durch Amido volle Erklärung, da nach *Clemm's*¹ Untersuchungen das Dinitro-Mono-Brombenzol ($\text{Br}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$) leicht in Dinitro-Anilin übergeht. Ebenso wie in Letzterem ist ferner in meiner bromirten Verbindung die eingetretene Amidogruppe leicht eines weiteren Austausches fähig, indem das Dinitrobromanilin, mit Kalilauge gekocht, stark Ammoniak entwickelt, im Gegensatz zu dem früher beschriebenen Dibrom-Nitroanilin.

Daraus ergeben sich folgende Formeln:

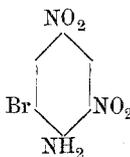
β -Dinitro-Dibrombenzol

Sch. P. 71°



Dinitrobromanilin

Sch. P. 153°



¹ Jahresber. d. Chemie, 1870, S. 522.

Dies wird noch dadurch bestätigt, dass Körner¹ durch Bromiren des Meta-Dinitro-Anilins (1 : 3 : 4) ein Dinitrobromanilin erhielt, welches nach seinen Untersuchungen dieselbe Constitution wie die oben angegebene besitzt, ebenfalls in gelben Nadeln krystallisirt und, mit Kalilauge gekocht, Ammoniak entwickelt; zwar gibt er als Schmelzpunkt seiner Verbindung 144° an, doch wurde diese Angabe bereits von Leymann² berichtet, derselbe fand den Schmelzpunkt 153—154°.

Zur weiteren Charakteristik dieses Dinitro-Bromanilins sei erwähnt, dass es leicht sublimirt und einen ähnlichen Geruch besitzt, wie das früher beschriebene Dibrom-Nitroanilin, sich von demselben aber ausser im Verhalten gegen Kalilauge noch dadurch unterscheidet, dass es in kochendem Wasser viel leichter, in Alkohol, Äther, Benzol und Toluol schwerer löslich ist; von Mineralsäuren, auch von verdünnten, wird es leicht gelöst.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt für die zahlreichen Rathschläge, mit denen er mir während der Ausführung dieser Arbeit zur Seite stand, meinen innigsten Dank auszusprechen.

¹ Jahresber. d. Chemie, 1875, S. 350.

² Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 15, S. 1234.
