

Über die Darstellung der *s*-Tribrombenzoë- säure aus *s*-Tribromanilin

von

Dr. Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Mai 1897.)

Sudborough¹ hat eine Vorschrift zur Darstellung von *s*-Tribrombenzoësäure gegeben, bei der man aus 10 g *s*-Tribromanilin 3—4 g reine Säure erhält; es wird zuerst mittelst der Sandmeyer'schen Reaction das Nitril dargestellt und dieses mit Salzsäure verseift. Bei einer Darstellung der Säure nach dieser Vorschrift habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche ich im Folgenden mittheilen will.

Das *s*-Tribromanilin wurde nach den Angaben von Silberstein² aus reinem (innerhalb eines Grades überdestillirendem) Anilin unter Anwendung von Eisessig als Verdünnungsmittel dargestellt. Der Eisessig wurde allmählig in dem Maasse zugesetzt, als die Reactionsmasse dickflüssig wurde. Das ausgeschiedene Product war nach dem Waschen mit 50 procentigem Weingeist weiss und völlig rein, so dass das Umkrystallisiren unterbleiben konnte. Der Schmelzpunkt lag bei 120—121°, ziemlich übereinstimmend mit der Angabe von Benedikt³ (121°); Silberstein, ferner Losanitsch⁴ und Marquardt⁵

¹ Ber. der deutschen chem. Ges. 27, 513 (1894).

² Journal für prakt. Chemie [2] 27, 100 (1883).

³ Ber. der deutschen chem. Ges. 11, 2169 (1878).

⁴ Ber. der deutschen chem. Ges. 15, 471 (1882).

⁵ Journal für prakt. Chemie [2] 52, 166 (1895).

geben 119° an, Fittig und Büchner¹ $119\text{--}120^\circ$, Mills² $116^\circ 28'$. Das Filtrat schied bei Wasserzusatz noch etwas Tribromanilin vom Schmelzpunkt $118\text{--}120^\circ$ ab. Die Ausbeute betrug 91% der theoretischen, während Silberstein $75\text{--}85\%$ angibt.

Um zu sehen, ob die Ausbeute an *s*-Tribrombenzoësäure durch vorsichtiges Diazotiren verbessert werden kann, habe ich zwei Versuche mit je 20 g Tribromanilin ausgeführt. Bei dem einen wurde die Temperatur zwischen 0° und -10° gehalten und die Natriumnitritlösung sehr langsam (innerhalb $2\frac{1}{4}$ Stunden) hinzugefügt; bei dem anderen war die Temperatur ungefähr 0° und das Nitrit wurde rasch (innerhalb 15 Minuten) hinzugefügt. Der erste Versuch lieferte $18\cdot 2\text{ g}$ rohes Nitril (daraus $8\cdot 2\text{ g}$ *s*-Tribrombenzoësäure), der zweite $16\cdot 8\text{ g}$ Rohnitril (daraus $6\cdot 9\text{ g}$ Säure). Die Ausbeute ist also bei langsamem Diazotiren besser als bei raschem; doch ist der Unterschied nicht sehr bedeutend. Die Diazolösung habe ich mit der Kupfercyanurlösung $1\text{--}2\frac{1}{2}$ Stunden am Wasserbad erwärmt.

Die *s*-Tribrombenzoësäure wurde durch fractionirte Fällung der Lösung in Natriumcarbonat oder Kalilauge mit Salzsäure (wobei zuerst etwas Harz herausfiel), dann durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Sie schmilzt bei $188\text{--}189^\circ$; Vollbrecht³ gibt $186\cdot 5$ an, Sudborough 187° . 1 l Wasser löst bei Siedehitze etwa $5\frac{1}{2}\text{ g}$, bei Zimmertemperatur $3\frac{1}{2}\text{ g}$. Mit Wasserdämpfen ist die Säure nicht merklich flüchtig. Aus Wasser krystallisirt sie in wohlausgebildeten kleinen Prismen, die theils durch Basisflächen, theils durch unter dem Mikroskop erkennbare Pyramidenflächen begrenzt sind. Eine durch Salzsäure gefällte Probe erwies sich als krystallwasserfrei. Die Reinheit der Säure wurde durch eine Titration geprüft.

$1\cdot 2782\text{ g}$ exsiccatorrockene Substanz brauchten mit Lakmus als Indicator $27\cdot 88\text{ cm}^3$ Kalilauge (enthaltend $0\cdot 20073\text{ g}$ KHO). Daraus berechnet⁴ sich das Moleculargewicht zu $357\cdot 3$ statt $358\cdot 9$.

¹ Liebig's Ann. 188, 26 (1877).

² Liebig's Ann. 176, 356 (1875).

³ Ber. der deutschen chem. Ges. 10, 1708 (1877).

⁴ In dieser Mittheilung wurden die von Clarke (Zeitschrift für physik. Chemie, 21, 181 [1896]) neu berechneten Atomgewichte benützt.

Bei der Verseifung des Rohnitrils mit Salzsäure bei 200° bis 230°¹ bleiben sehr erhebliche Antheile desselben alkaliunlöslich; aus 20 g Tribromanilin erhielt ich durchschnittlich 6.7 g Unverseifbares. Sudborough hält das nicht Verseifte für unverändertes Nitril. Diese Vermuthung ist aber unzutreffend, denn das Unverseifte gibt beim neuerlichen Einschliessen mit Salzsäure keine merkliche Menge von s-Tribrombenzoesäure. Um seine Natur festzustellen, habe ich es mit Wasserdampf destillirt. Etwa 46% blieben als dunkles Harz im Kolben zurück; ich habe dasselbe nicht untersucht. Der Rest ging in Form farbloser Nadeln mit den Wasserdämpfen über. Ein Theil davon wurde nochmals mit concentrirter Salzsäure 10 Stunden auf 200—210° erhitzt; es fand keine Einwirkung statt. Die Substanz war in Wasser und Kalilauge fast unlöslich, stickstoffhaltig und erwies sich als ein Gemisch von zwei Körpern.

Durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und fractionirte Fällung der Mutterlaugen mit Wasser konnte zunächst der in Alkohol schwerer lösliche Bestandtheil abgetrennt werden. Er war stickstofffrei. Die Analyse zeigte, dass Chlor-s-Tribrombenzol vorlag.

I. 0.3135 g lufttrockene Substanz gaben 0.0192 g H₂O und 0.2342 g CO₂.

II. 0.1238 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0.2479 g Halogensilber, welche beim Erhitzen im Chlorstrom 0.1993 g AgCl lieferten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	20.39	20.62
H	0.69	0.58
Br.....	70.52 ²	68.65
Cl.....	8.55 ²	10.15

Die Substanz bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 87° bis 88°. Langer,³ sowie Jackson und Calvert⁴ geben 82° an, Silberstein⁵ 80°.

¹ Ich habe länger als Sudborough erhitzt (10—11 Stunden) und für 3 g Rohnitril ungefähr 20 cm³ concentrirte Salzsäure angewendet.

² Die Abweichung vom berechneten Werth entspricht einem Fehler von ungefähr 2 mg beim Gewichtsverlust im Chlorstrom.

³ Liebig's Ann. 215, 114 (1882).

⁴ Ber. der deutschen chem. Ges. 29, Rf. 1138 (1896).

⁵ Journal für prakt. Chemie [2] 27, 116 (1883).

Das Chlor-*s*-Tribrombenzol entsteht wahrscheinlich aus dem *s*-Tribromdiazobenzol durch die Einwirkung des Kupferchlorürs, welches sich aus der in der Diazolösung enthaltenen Salzsäure und der Kupfercyanürlösung beim Vermischen beider bildet, vielleicht auch theilweise schon während des Diazotirens durch Zersetzung des Diazochlorids.

Die niedriger schmelzenden stickstoffhaltigen, aber noch Chlortribrombenzol enthaltenden Fractionen liessen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Fällern mit Wasser nicht reinigen. Da der stickstoffhaltige Körper mit Salzsäure nicht in Lösung ging, wurden die Fractionen in Benzol gelöst und Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Hiedurch wurde der stickstoffhaltige Körper grösstentheils als Chlorhydrat ausgefällt, während ein kleiner Theil desselben neben Chlortribrombenzol in Lösung blieb. Das Chlorhydrat wurde nach dem Filtriren mit Benzol gewaschen, welches mit Chlorwasserstoff gesättigt war. Es verlor seine Säure grösstentheils schon beim Liegen an der Luft, geradeso wie das von Gattermann¹ beschriebene Chlorhydrat des *s*-Tribromanilins; ein Präparat, welches längere Zeit an der Luft gelegen war, hatte 93⁰/₁₀₀ des theoretischen Chlorwasserstoffgehaltes verloren. Die Reste der Säure wurden durch Verühren mit Ammoniak entfernt und die Base aus Alkohol durch Wasser fractionirt gefällt. Sie erwies sich als *s*-Trichloranilin. Der Schmelzpunkt lag bei 76—77°, also nahezu entsprechend den Angaben von Mills² (77°05), Beilstein und Kurbatow³ (77°5) und V. Meyer und Sudborough⁴ (77°). Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält es sich entsprechend den Angaben Wenghöffer's.⁵ Mit Natriumhypochlorit gibt es eine Rothfärbung. Die Analyse ergab:

- I. 0·2531 g Substanz gaben 0·0444 g H₂O und 0·3370 g CO₂.
- II. 0·5390 g Substanz gaben 32·3 cm³ Stickstoff (bei 17°4 C. und dem corr. Barometerstand 751·12 mm).

¹ Ber. der deutschen chem. Ges. 16, 636 (1883).

² Liebig's Ann. 176, 355 (1875).

³ Ber. der deutschen chem. Ges. 3, 1656 (1875) und II, 1862 (1878).

⁴ Ber. der deutschen chem. Ges. 27, 3152 (1894).

⁵ Journal für prakt. Chemie [2] 16, 452 (1877).

III. 0·1438 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·3105 g Halogensilber, welches im Chlorstrome sein Gewicht nicht änderte.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	36·34	36·67
H	1·96	2·05
N	6 82 ¹	7·15
Cl	53·39	54·13

Soweit die wegen der Flüchtigkeit der Körper ziemlich verlustreiche Aufarbeitung ein Urtheil gestattet, bildete das Chlortribrombenzol etwa 60% der mit Wasserdampf flüchtigen Producte, das Trichloranilin etwa 40%. Es waren also aus 20g Tribromanilin über 2g Chlortribrombenzol und fast 1½g Trichloranilin erhalten worden. Dass das angewendete Tribromanilin so erhebliche Mengen (7%) Trichloranilin enthalten habe, kann schon wegen des Schmelzpunktes als ausgeschlossen betrachtet werden. Das Trichloranilin muss daher aus einem der Diazotirung entgangenen Theil des Tribromanilins durch Austausch von Brom gegen Chlor entstanden sein. Dieser Austausch muss entweder durch die Einwirkung der kupferchlorürhaltigen Kupfercyanürlösung oder bei der Verseifung des Rohnitrits mit Salzsäure erfolgt sein.

Da über den Ersatz von Brom durch Chlor in aromatischen Verbindungen wenig bekannt ist, habe ich das Verhalten des s-Tribromanilins gegen Salzsäure im Einschmelzrohr und gegen Kupferchlorür zu untersuchen begonnen. In beiden Fällen findet in der That eine Einwirkung statt, über die ich demnächst berichten werde.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Bei der Darstellung der s-Tribrombenzoësäure aus s-Tribromanilin entstehen als Nebenproducte in erheblicher Menge ein Harz, Chlor-s-Tribrombenzol und s-Trichloranilin, letzteres

¹ Das Gewicht eines Liters Stickstoff bei 0° und 76 cm Quecksilberdruck in Wien wurde auf Grund der Angabe von Rayleigh und Ramsay (Zeitschr. für physik. Chemie 16, 346 [1895]) zu 1·2504 g berechnet.

durch Einwirkung von Kupferchlorür oder wahrscheinlicher Salzsäure auf Tribromanilin. Die Ausbeute an Säure wird durch Sorgfalt bei der Diazotirung nur mässig beeinflusst. Das gebildete Nitril wird durch Salzsäure bei 200° vollständig verseift.

2. Der Schmelzpunkt des *s*-Tribromanilins liegt bei 120° bis 121°, der *s*-Tribrombenzoësäure bei 188—189°, des Chlor-*s*-Tribrombenzols bei 87—88°. Das *s*-Trichloranilin lässt sich aus benzolischer Lösung als Chlorhydrat ausfällen. Die vorhandenen Angaben über die Darstellung des *s*-Tribromanilins und die Eigenschaften der *s*-Tribrombenzoësäure werden ergänzt.
