

# Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf die Produkte der Anilinbromierung

Von

**A. Tarnawski**

Aus einem privaten Laboratorium Kattowitz (Katowice\*)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. Mai 1962)

Anilin wurde bei 16°C der Bromierung in Benzol, Äthylenchlorid, Methylalkohol, Nitromethan, Wasser und Methanol—Wasser-Gemisch unterworfen.

Als Bromierungsprodukte wurden isomere Monobromaniline, 2,4-Dibromanilin und 2,4,6-Tribromanilin erhalten. Die Anteile der einzelnen Produkte waren je nach dem verwendeten Lösungsmittel verschieden. Es konnte eine Abhängigkeit zwischen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und dem „summarischen Dipolmoment“ der gebildeten Bromaniline nachgewiesen werden.

## Einleitung

In Fortsetzung von Untersuchungen über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Art der in organischen Reaktionen entstehenden Produkte wurde die Bromierung von Anilin in mehreren Medien verschiedener Dielektrizitätskonstante geprüft. Ähnlich wie bei der Nitrierung von Phenol war hier ein deutlicher Einfluß des Lösungsmittels zu erwarten, obgleich in der Literatur keine näheren Einzelheiten hierüber zu finden sind. *G. M. Kosolapoff*<sup>1</sup> stellt lediglich fest, daß bei der Bromierung von Anilin mittels des Dioxan—Br<sub>2</sub>-Komplexes in Dioxan aus 9,3 g Anilin 1,75 g 2,4,6-Tribromanilin und 4,5 g p-Bromanilin erhalten wurden. Verwendung desselben Komplexes in Pulverform ergab eine Steigerung der

\* Anschrift des Verfassers: Katowice, ul. Swierczewskiego 31 e.

<sup>1</sup> *G. M. Kosolapoff*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3596 (1953).

Ausbeute von p-Bromanilin auf 50%, wobei die Bildung von 2,4,6-Tribromanilin nahezu vollständig zurückgedrängt wurde.

### Bromierung

Die Lösungsmittel wurden vor der Verwendung entwässert und destilliert (Tab. 1).

Tabelle 1

Lösungsmittel	Siedetemp.	$n_D^{20}$	Entwässerungs- mittel
Benzol	79,0—79,2° C	1,5008	Silicagel
Äthylchlorid	83,4—83,6° C	1,4443	Silicagel
Methylalkohol	64,0—64,3° C	1,3405	CaSO <sub>4</sub>
Nitromethan	100,2—100,4° C	1,3819	Silicagel

In einem Gefäß von 300 ml Inhalt wurde eine abgewogene Menge Anilin (ca. 1,5 g) in 100 ml des entsprechenden Lösungsmittels gelöst. Zu 15 ml desselben Lösungsmittels wurde im Tropftrichter ein gegenüber der zur Darstellung von Monobromoanilin notwendigen stöchiometrischen Menge 5proz. Bromüberschuß eingewogen. Bei 16° C wurde dann innerhalb einer Stunde der Inhalt des Trichters unter intensivem Rühren in das Reaktionsgefäß eingetropft.

1 Stde. nach beendeter Zugabe der Bromlösung wurde das Reaktionsgemisch mit 5 ml konz. HCl angesäuert und in eine flache Porzellanküvette eingegossen. Nachdem das Lösungsmittel und der überschüssige Chlorwasserstoff im Luftstrom bei Zimmertemp. verjagt worden war, blieb das Bromanilin-hydrochlorid zurück. Es wurde in einen Destillationskolben gebracht, mit konz. NaOH-Lösung alkalisiert und mit Wasserdampf destilliert, bis keine organische Substanz mehr überging. Den Destillationsrückstand prüfte man zusätzlich auf die Anwesenheit von Anilin.

### Analyse der Bromierungsprodukte

Das durch Wasserdampfdestillation erhaltene Destillat schied bei Abkühlung auf — 5° C eine feste Phase ab (schwerlösliches 2,4-Dibrom- und 2,4,6-Tribromanilin), welche abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bei 60° C getrocknet und dann gewogen wurde.

Im Filtrat wurde der Gesamtgehalt an bromiertem und nicht bromiertem Anilin durch Diazotieren bestimmt. Danach wurde das Filtrat wiederum angesäuert und bei Zimmertemp. zur Trockene gebracht. Den Rückstand löste man in möglichst wenig Wasser auf und versetzte mit der ber. Menge Essigsäure und Ac<sub>2</sub>O, um die entsprechenden Acetanilide darzustellen.

Das erhaltene Acetanilid-Gemisch bestand aus o-, p- und m-Bromacetanilid, Acetanilid aus dem nicht bromierten Anilin sowie 2,4-Dibrom- und 2,4,6-Tribromacetanilid. Die beiden letzteren Verbindungen wurden wegen ihrer geringen Mengen nicht bestimmt. Die übrigen Acetanilide wurden nach der *Holleman*schen Methode der Löslichkeitsbestimmung<sup>2</sup> untersucht. In Flaschen, die ein bekanntes Volumen Wasser (*V* ml) ent-

<sup>2</sup> A. F. Holleman, Rec. trav. chim. Pays-bas **18**, 268 (1899).

hielten, wurden zur Sättigung ausreichende Mengen der reinen Anilide gebracht, und zwar:

- in Flasche 1 m- und o-Bromacetanilid
- in Flasche 2 o- und p-Bromacetanilid
- in Flasche 3 m- und p-Bromacetanilid
- in Flasche 4 m-, o- und p-Bromacetanilid

Die Sättigung wurde durch 24stdg. Schütteln bei 25°C bewirkt. Jeder Flasche wurde nun eine Probe entnommen ( $v$  ml), in welcher nach Hydrolyse das Anilin bestimmt wurde ( $t_{1-4}$  ml  $\text{NaNO}_2$ -Lösung). Danach wurden in die 4 Kölbchen abgewogene Proben des Acetanilid-Gemisches eingeführt, die das fehlende Isomere bzw. Acetanilid (Kölbchen 4) zur Sättigung der Lösung unzureichender Menge enthielten.

Nachdem die Kölbchen weitere 24 Stdn. geschüttelt wurden, entnahm man ihnen wiederum Proben desselben Volumens ( $v$  ml) und bestimmte nach Filtration das Anilin ( $t'_{1-4}$  ml  $\text{NaNO}_2$ -Lösung). Entspricht 1 ml der  $\text{NaNO}_2$ -Lösung „ $z$ “ mg Anilin, so betragen die (in mg ausgedrückten) Mengen der einzelnen Isomere (Kölbchen 1—3) und des nicht bromierten Anilins (Kölbchen 4):

$$a = (t'_n - t_n) \frac{V}{v} z.$$

Der zweite Teil der Bromierungsprodukte, d. i. das feste 2,4-Dibrom- und 2,4,6-Tribromanilin wurde auf ähnliche Weise in die löslichen Acetanilide übergeführt, in denen man nach Zersetzung im Kjeldahlkolben Anilin und Brom (argentometrisch) bestimmte. Hieraus wurde das Verhältnis beider Verbindungen in der Probe errechnet.

### Besprechung der Ergebnisse

In Tab. 2 ist die Gesamtmenge des in den Bromierungsprodukten gefundenen Anilins im Verhältnis zum Anilin vor der Bromierung sowie der Anteil des bromierten Anilins angegeben. In Tab. 3 wird die proz. Zusammensetzung der bromierten Aniline in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt.

Tabelle 2

Lösungsmittel	Identifiziertes Anilin Gew. %	Bromiertes Anilin Gew. %
Benzol . . . . .	94,5	59,8
Äthylenchlorid . . . . .	94,2	61,5
Methylalkohol . . . . .	94,5	54,6
Nitromethan . . . . .	98,7	73,2
Gemisch 11 Gew. % Wasser + 89 Gew. % Methylalkohol . . . . .	94,4	52,7
Wasser . . . . .	87,6	15,2

Es scheint, daß als erstes Produkt der Anilinbromierung das p-Bromanilin entsteht. Unter Einwirkung des neuen Substituenten, des

Broms, werden die Ladungen an den übrigen C-Atomen des Benzolringes so weit verändert, daß die Bromierungsgeschwindigkeiten der Stellungen 2 und 4 fast gleich werden. Dadurch entsteht neben dem

Tabelle 3

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	Tribromanilin	Dibromanilin	p-Bromanilin	o-Bromanilin	m-
Benzol . . . . .	2,28	7,3	44,3	44,0	2,2	2,2
Äthylenchlorid . . . . .	10,65	11,1	38,5	41,8	7,4	1,2
Methylalkohol . . . . .	31,20	18,1	30,4	46,7	4,8	0,0
Nitromethan . . . . .	39,40	7,2	28,4	60,9	2,2	1,3
Gemisch 11 Gew. % Wasser + 89 Gew. %						
Methylalkohol . . . . .	37,00*	35,5	19,7	39,6	0,0	5,2
Wasser . . . . .	80,40	95,1	4,9	0,0	0,0	0,0

\* Berechnet auf Grund der Additivität der Dielektrizitätskonstanten.

4-Bromanilin gleichzeitig das 2,4-Dibromanilin. Mit steigender Dielektrizitätskonstante des Mediums ändert sich aber das Dipolmoment des 2,4-Dibromanilins. Die Ladung am C-6 wird immer weniger positiv und die Stellung dem Bromierungsreagens  $\text{Br}^+$  in zunehmendem Maße zugänglich. Dies resultiert in einer Steigerung der Bildung von 2,4,6-Tribromanilin, welches in Wasser praktisch das einzige Reaktionsprodukt darstellt.

Nun kann hier der Begriff des „summarischen Dipolmomentes“<sup>3</sup> eingeführt werden:

$$\Sigma\mu = \mu_1x_1 + \mu_2x_2 + \mu_3x_3 + \mu_4x_4 + \mu_5x_5$$

Hierin bedeuten:

- $x_1$  Prozentanteil und  $\mu_1 = 1,53^*$  Dipolmoment von 2,4,6-Tribromanilin  
 $x_2$  Prozentanteil und  $\mu_2 = 2,65$  Dipolmoment von 2,4-Dibromanilin<sup>4</sup>  
 $x_3$  Prozentanteil und  $\mu_3 = 2,99$  Dipolmoment von p-Bromanilin<sup>5</sup>  
 $x_4$  Prozentanteil und  $\mu_4 = 1,77$  Dipolmoment von o-Bromanilin<sup>5</sup>  
 $x_5$  Prozentanteil und  $\mu_5 = 2,65$  Dipolmoment von m-Bromanilin<sup>5</sup>

In Tab. 4 und Abb. 1 sind die Werte des „summarischen Dipolmomentes“ sowie die Abhängigkeit des Quotienten  $\Sigma\mu/D$  von der Dielektrizitätskonstante wiedergegeben.

Die Abhängigkeit  $\log \Sigma\mu/D = f(\log D)$  stellt eine Gerade dar. Nur der Wert für Wasser zeigt eine gewisse Abweichung und liegt auf dieser

\* Berechnet.

<sup>3</sup> J. Podkówka und A. Tarnawski, Mh. Chem. **90**, 179 (1959).

<sup>4</sup> J. N. Smith und S. M. Walshaw, J. Chem. Soc. [London] 4527 (1957).

<sup>5</sup> L. Tiganik, Z. physik. Chem. **B. 14**, 135 (1931).

Geraden. Die Ursache hierfür dürfte sein, daß das zur Ermittlung des summarischen Dipolmomentes benutzte Dipolmoment von 2,4,6-Tribromanilin mangels experimenteller Daten berechnet wurde. Gewöhnlich sind aber bei solchen Werten kleinere oder höhere Diskrepanzen zu beobachten.

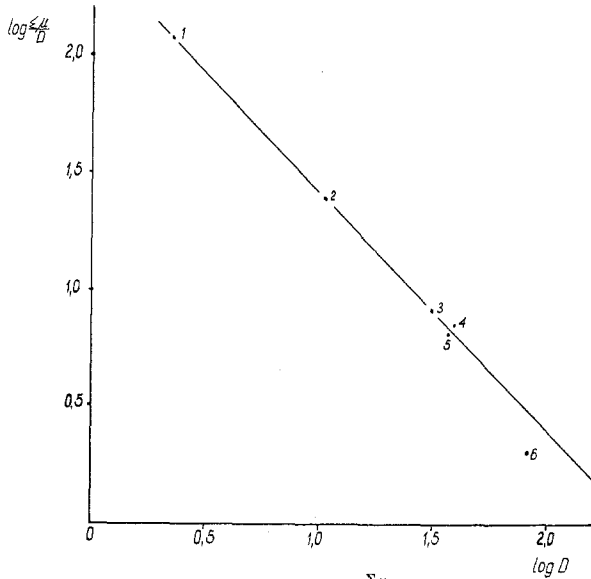


Abb. 1. Abhängigkeit von  $\log \frac{\Sigma \mu}{D}$  vom  $\log D$

Tabelle 4

Lösungsmittel	D	$\mu_1 \times_1$	$\mu_2 \times_2$	$\mu_3 \times_3$	$\mu_4 \times_4$	$\mu_5 \times_5$	$\Sigma \mu$	$\frac{\Sigma \mu}{D}$	$\log \frac{\Sigma \mu}{D}$	$\log D$
Benzol . . . . .	2,28	11,2	117,5	131,0	3,9	5,8	269,4	118,0	2,072	0,358
Äthylenchlorid . . . . .	10,5	17,0	102,0	125,0	13,1	3,2	260,3	24,8	1,395	1,021
Methylalkohol . . . . .	31,2	27,6	80,5	139,5	8,5	0,0	265,1	8,2	0,914	1,494
Nitromethan . . . . .	39,4	11,0	75,4	182,0	3,9	3,4	275,7	7,0	0,845	1,596
Gemisch 11 Gew. % Wasser + 89 Gew. %										
Methylalkohol . . . . .	37,0	54,3	52,1	118,9	0,0	13,8	239,1	6,5	0,813	1,568
Wasser . . . . .	80,4	145,8	13,0	0,0	0,0	0,0	158,8	2,0	0,301	1,905