Mittheilung aus dem chemischen Institut der
Universität Marburg.

(Eingelaufen am 5. Januar 1906.)

Ueber die Einwirkung von Brom auf aromatische
Amine: Substitutionsproducte und Perbromide;
von K. Fries¹⁾.

Allgemeiner Theil.

Die interessanten Ergebnisse der Einwirkung von *Chlor* und *Brom* auf *Phenole*, die wir namentlich in zahlreichen Arbeiten von Zincke und von Auwers niedergelegt finden, haben mich veranlasst, auch die *aromatischen Amine*, bezüglich ihres Verhaltens gegen diese Agentien, einer systematischen Untersuchung zu unterziehen.

Auf Grund der bereits vorliegenden Beobachtungen konnte man erwarten, dass die Halogenirung der Basen zuerst, im Allgemeinen, zu *normalen Substitutionsproducten* führte. Bei der weiteren Behandlung mit Chlor oder Brom dürften diese, ähnlich wie die halogensubstituirten Phenole, in hydroaromatische Verbindungen, *Imidhalogenide*, oder aber in *Pseudohalogenide* übergehen. Die *Imidchloride* sind als Zwischenproducte, bei der Bildung von *Ketochloriden* aus Anilinen, zu betrachten. *Pseudohalogenide* der Amine würden, wegen ihrer Beziehung zu den *Methylenimidchinonen*, den Grundkörpern der *Triphenylmethanfarbstoffe*, eine grössere Bedeutung beanspruchen.

In der vorliegenden Arbeit bringe ich die Resultate der Einwirkung von *Brom* auf *aromatische Amine* bei *gewöhnlicher Temperatur*. Je nach den Bedingungen entstehen *Substitutions-* oder *Additionsproducte*. Dabei treten merkwürdige *Substitutionsregelmässigkeiten* zu Tage, die eine scharfe Scheidung der ein-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2338. — Habilitationsschrift Marburg, Februar 1905.

zelen Klassen der Amine in Bezug auf ihre Substitutionsfähigkeit durch Brom erkennen lassen.

Auch über den Einfluss, den *Säuren* auf den Verlauf der Substitution aromatischer Basen durch Halogene ausüben, haben die Versuche Aufschluss gegeben. Im Gegensatz zu einer vielverbreiteten Anschauung zeigte es sich, dass die Anwesenheit von Säure, bei der Einführung von Halogenatomen in den Kern, *nicht* notwendig ist. Sie erschwert dagegen die Substitution oder verhindert sie unter Umständen vollständig.

Die *Bromadditionsproducte*²⁾ entstehen bei Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren stets vor den *Substitutionsproducten*, lassen sich aber meist ohne Schwierigkeiten in diese umwandeln. Es sind Verbindungen, die zur Klasse der sogenannten *Perbromide* gehören, die als Abkömmlinge der Salze quaternärer Basen schon lange bekannt sind. Auch von den Salzen aliphatischer, secundärer und tertiärer Basen ausgehend sind derartige

²⁾ C. Loring Jackson und Lathem Clarke (Amer. chem. Journ. **34**, 261—290; Chem. Centralbl. 1905, II, 1581) haben bei der Einwirkung von Brom auf die Chloroformlösung des Dimethylanilins Verbindungen erhalten, die von ihnen als Additionsproducte angesprochen werden und das Halogen theils an den Benzolkern, theils an den Stickstoff gebunden enthalten sollen. Abkömmlinge der ersten Art bezeichnen sie als „Benzbromide“, die anderen als „Aminbromide“.

Ich habe die Versuche von Jackson und Clarke wiederholt, habe aber keines der von ihnen beschriebenen Additionsproducte erhalten, sondern nur normale Substitutionsproducte und Perbromide. Wenn man weiss, wie ausserordentlich rasch das Dimethylanilin durch Halogen substituiert wird, selbst bei Temperaturen unter -20° , so kann man auch nicht recht an die Existenzfähigkeit solcher Benzbromide, unter den dort angegebenen Bedingungen, glauben.

Jackson und Clarke haben ganz gewiss dieselben Verbindungen in Händen gehabt, die ich in der vorliegenden Abhandlung beschreibe. Meine Bedenken gegen ihre Interpretation derselben habe ich Herrn Prof. Jackson mitgetheilt, der eine Nachprüfung seiner Versuche begonnen hat, deren Resultate abzuwarten sind.

Perbromide dargestellt worden ³⁾, und ihre Bildung bei der Bromirung von *Cyklaminen* findet man häufig erwähnt. Ferner hat uns Wheeler ⁴⁾ mit einer ganzen Reihe von Perbromiden bekannt gemacht, die sich von *anormalen bromwasserstoffsauren Acylanilinen* ableiten. Bromadditionsderivate von Salzen *primärer, secundärer oder tertiärer Amine* der aromatischen Reihe sind dagegen bisher in der Literatur *nicht* aufgeführt, bis auf eines, das aber eine falsche Interpretation erfahren hat. Samtleben ⁵⁾ giebt einem Einwirkungsproducte von Brom auf *Diäthylanilinbromhydrat* die Formel: $C_6H_5.N(C_2H_5)_2.HBr.Br_2$. Er hat diese Verbindung, die in Wirklichkeit ganz andere Eigenschaften zeigt, wie er sie angiebt, aber nicht in Händen gehabt, sondern wahrscheinlich das viel beständigere Derivat des *p-Bromdiäthylanilins*, $C_6H_4Br.N(C_2H_5)_2.HBr.Br$, für das seine Beschreibung in einigen Punkten zutrifft.

Die bisher bekannt gewordenen Perbromide leiten sich von den Bromhydraten der Basen meist in der Weise ab, dass sich an ein Mol. des Salzes ein Mol. Brom addirt. Indessen sind auch Fälle bekannt, die von dieser Regel abweichen. J. F. Norris ⁶⁾ erhielt bei *Dimethyl-, Trimethyl- und Diäthylamin* Perbromide, die auf zwei Mol. des Salzes nur ein Mol. Brom enthalten, und gleiche Zusammensetzung zeigen auch die von A. Christensen ⁷⁾ beschriebenen Perbromide von Chinaalkaloïden. Unter den bereits erwähnten Perbromiden der *anormalen Bromhydrate* von *Acylanilinen* finden sich endlich Verbindungen, die aus den Salzen durch Addition von zwei und selbst drei Mol. Brom entstanden sind ⁸⁾.

³⁾ Amer. chem. Journ. **20**, 51.

⁴⁾ Amer. chem. Journ. **18**, 85—89; **19**, 672—682.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1145 (1898).

⁶⁾ Amer. chem. Journ. **20**, 51; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 3904 (1905).

⁷⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **63**, 334; **68**, 428; **69**, 193.

⁸⁾ Amer. chem. Journ. **18**, 85—90.

Ich habe unter den *Bromadditionsproducten* der *halogenwasserstoffsauen* Salze, soweit sie wohlcharakterisirte, krystallisirende Verbindungen waren, keinen Fall beobachtet, wo sich mehr als zwei Mol. Brom anlagerten⁹⁾ Dagegen kann ich mehrere Beispiele anführen, wo zwei Mol. des Salzes sich mit einem Mol. Brom verbinden, und beim *o,p-Dibromdimethylanilinbromhydrat* nabe ich ein sehr beständiges, in prachtvollen schwarzen, grünlich schimmernden Tafeln krystallisirendes Perbromid kennen gelernt, das auf vier Mol. des Salzes nur ein Mol. actives Brom enthält. Ein Perbromid des *p-Bromdiäthylanilinbromhydrats* endlich setzt sich aus vier Mol. des Salzes und drei Mol. Brom zusammen.

Ohne schon hier die Constitution dieser so mannigfach gestalteten Perbromide in Betracht zu ziehen und nur auf Grund ihrer Zusammensetzung lassen sich bezüglich der bisher bekannt gewordenen Verbindungen die folgenden Typen aufstellen:

I. $(X)_2.Br$	IV. $X.Br_2$
II. $X.Br$	V. $X.Br_4$
III. $(X)_2.Br_3$	VI. $X.Br_6$

wobei X das Bromhydrat einer Base bedeuten soll.

Bei den *salzsauren Salzen* der *Amine* habe ich nur Bromadditionsproducte, die den Typen II und IV entsprechen, beobachtet.

Die Neigung zur Bildung von *Perbromiden* bei den Salzen aromatischer Basen und ihre Beständigkeit ist von verschiedenen Factoren abhängig.

Innerhalb der einzelnen Klassen der *Amine* geben die *jodwasserstoffsauen Salze* am leichtesten beständige Bromadditions-

Wohl aber lassen sich in vielen Fällen bromreichere *Perbromide* als dunkelrothe Oele erhalten, die in Eisessig und Chloroform schwer löslich sind und die einen Theil des angelagerten Broms leicht wieder verlieren. Die Bestimmung des activen Broms ergab schwankende Werthe, die aber auf die Addition von vier Mol. des Halogens hindeuteten.

producte, während die Derivate der *salzsauren Salze* sich nur in den wenigsten Fällen fassen lassen.

Unter den einzelnen Klassen der Amine zeigen dann wieder die Salze *quaternärer Basen* die grösste Tendenz zur Bildung beständiger Perbromide, und diese Neigung schwächt sich stufenweise bis zu den primären Aminen ab. Indessen üben Art und Zahl von Kernsubstituenten hier einen grossen Einfluss aus und verursachen Verschiebungen in dieser Gesetzmässigkeit.

Die Möglichkeit des Uebergangs der *Bromadditionsproducte* in *Substitutionsproducte* ist dabei von erheblicher Bedeutung. So geben die Bromhydrate des *2,4,6-Tribromanilins*, des *3,5-Dibrom-2-toluidins*, des *3,5-Dibrom-4-toluidins* und des *5-Brom-3,4-xylidins* ($\text{CH}_3 = 1$) — alles Verbindungen, deren leicht-substituierbare Wasserstoffatome besetzt sind — gut krystallisierende Perbromide, die, namentlich in einer Bromatmosphäre, einige Zeit unverändert aufbewahrt werden können. Die *Bromadditionsproducte* aus den *bromwasserstoffsäuren Salzen* der entsprechenden, nicht durch Halogen substituirten Basen sind im Gegensatze dazu äusserst unbeständige Verbindungen, die nur bei tiefen Temperaturen zu erhalten sind. Sie entstehen, wenn die in concentrirter Bromwasserstoffsäure fein vertheilten *Bromhydrate* unter starker Kühlung mit der nöthigen Menge Brom versetzt werden. Die meist hellgelben Kryställchen geben das angelagerte Brom an halogenentziehende Mittel wieder ab; bei Gegenwart auch nur geringer Mengen eines Lösungsmittels wandeln sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch in *Substitutionsproducte* um.

Am beständigsten unter diesen Perbromiden ist noch das Derivat des *as. m-Xylidins*. Wie man aus dem experimentellen Theile ersieht, habe ich es rein in goldgelben, langen, feinen, verfilzten Nadeln erhalten können, die sowohl mit Aceton, als auch beim Trocknen das angelagerte Halogen verloren und *bromwasserstoffsäures Xylidin* hinterliessen.

Ersetzt man in diesen Versuchen die *Bromwasserstoffsäure* durch *Salzsäure*, so beobachtet man ganz ähnliche Erscheinungen, nur sind die schwach gelb gefärbten Verbindungen noch viel unbeständiger.

Uebrigens haben schon E. Fischer und Windaus¹⁰⁾, gelegentlich der *Bromirung primärer aromatischer Amine* in concentrirten Halogenwasserstoffsäuren, diese gelb gefärbten Zwischenproducte beobachtet. Sie haben die *Xylidinverbindung* auch näher untersucht und nehmen auf Grund ihres Verhaltens und der Analyse an, dass ein *Stickstoffbromid* der Formel

vorliege. Sie vergleichen den Körper mit den von Bender¹¹⁾ und später eingehender von Chattaway und Orton¹²⁾ untersuchten *Stickstoffhalogeniden* der *Acetylverbindungen* primärer Amine. Abgesehen davon, dass man das Bromid, wie ich mich überzeugt habe, wegen seiner grossen Zersetzlichkeit auch nicht entfernt in einer zur Analyse geeigneten Form erhalten kann, stehen auch die Eigenschaften des Körpers nicht alle im Einklange mit der Auffassung von E. Fischer und Windaus. Wie ich schon oben erwähnte, verliert er beim Trocknen Brom und giebt dabei das *Xylidinbromhydrat* zurück. Dieses Verhalten ist mit der Fischer'schen Formel nicht zu erklären, dagegen ohne weiteres, wenn man die Verbindung als *Bromadditionsproduct* auffasst, eine Annahme, die durch die Darstellung eines wohlcharakterisirten Perbromids des *p-Bromxylidinbromhydrats* sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Da bei der *Bromirung* aromatischer Amine, zumal bei der Einführung von mehr als einem Atom Brom, sich fast stets

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1971 (1900).

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2272 (1886).

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3573 (1899).

Perbromide als Zwischenproducte bilden und auch häufig hierbei zur Abscheidung gelangen, so beansprucht das Studium ihres Verhaltens, namentlich in Bezug auf ihre Umwandlung in *Substitutionsproducte*, einiges Interesse.

Allen *Perbromiden* gemeinsam ist die Eigenschaft, das angelagerte Brom an halogenentziehende Mittel, wie Aceton oder Bisulfit, mehr oder weniger leicht wieder abzugeben. Die trocknen Bromide verlieren Brom auch schon beim Liegen an der Luft, und zwar ist von mehreren Bromadditionsproducten ein und desselben Salzes das bromreichere stets das unbeständigere. *Perbromide*, die einem der Typen V oder VI angehören (siehe Seite 131), geben alle sehr rasch Brom ab, um in eine der niederen Typen überzugehen. Unter diesen finden sich dann viele, namentlich Derivate *quaternärer*, aber auch solche *tertiärer* Basen, die, zumal in Form von Krystallen, sich an der Luft auch nach Monaten kaum merklich verändern. Abkömmlinge *secundärer* und vor allem *primärer Amine* zeigen nur ausnahmsweise eine etwas grössere Beständigkeit.

Auch die Basicität der zu Grunde liegenden Verbindung scheint auf die Geschwindigkeit der Bromabspaltung einen Einfluss auszuüben. So giebt das *Perbromid* des *o,p-Dibromdimethylanilins*, $C_6H_3Br_2.N(CH_3)_2.HBr.Br_2$, einen Theil des angelagerten Halogens rascher ab als das entsprechende Derivat des *p-Bromdimethylanilins*, $C_6H_4Br.N(CH_3)_2.HBr.Br_2$; dieses geht dabei in eine Verbindung $[C_6H_4Br.N(CH_3)_2.HBr]_2.Br_2$ über, jenes in $[C_6H_3Br_2.N(CH_3)_2.HBr]_4.Br_2$, beide nun ganz beständige *Perhaloide*. Aehnliche Beobachtungen liessen sich bei einer Reihe analoger Fälle machen.

Gegen Wasser sind die *Perbromide* wenig widerstandsfähig, bis auf die Derivate *quaternärer Basen*, die nur äusserst langsam Brom abspalten. Bei den Bromiden solcher *primärer Amine*, deren leicht substituierbare Kernwasserstoffatome besetzt sind, wirkt das sich abspaltende Halogen auf einen Theil des durch hydrolytische Spaltung entstandenen, freien Amins unter Bildung säureunlöslicher, harziger Producte. Die *Perbromide*

von *o,o,p-trisubstituirten secundären* und der entsprechenden *tertiären* Basen spalten mit Wasser behandelt einen Alkylrest ab unter Uebergang in *primäre* bzw. *secundäre* Amine. Gleiches Verhalten zeigen auch die *tertiären* Basen, bei denen die para- und eine ortho-Stellung zum Stickstoff besetzt ist; dieselben erleiden dabei aber gleichzeitig Substitution durch Brom, ein Vorgang, der sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

Die zuletzt aufgeführte Reaction verläuft übrigens nicht glatt, wie schon die Bildung harziger Nebenproducte anzeigt; auch bleibt ein Theil der tertiären Base unverändert. Immerhin kann man sie oft mit Vortheil zum Abbau tertiärer Basen benutzen, in der Weise, wie es das folgende Beispiel zeigt:

Eine höchst merkwürdige Reaction tritt bei der Einwirkung von Wasser auf das Dibromid des *p-Bromdimethylanilinbromhydrats*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$, ein.

Das gelbrothe Perbromid zerfällt momentan unter Bildung eines braunrothen, krystallinischen Pulvers, das ich anfangs für ein Perbromid des bromwasserstoffsäuren *Tetramethylbenzidins* hielt, da es mit Aceton oder Bisulfit leicht die Benzidinbase lieferte. Ich bin von dieser Auffassung aber abgekommen und halte es für sehr wahrscheinlich, dass ein Perbromid des *Diphenochinontetramethyldiämoniumdibromids*¹³⁾ vorliegt:

¹³⁾ Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3761 (1904).

Für diese Annahme spricht einmal die Bildung desselben Bromids aus einem chinoïden Abkömmling des *Tetramethylbenzidins*, den ich durch Einwirkung von Brom auf die freie Base erhalten habe (siehe experimenteller Theil); dann stehen damit auch die Eigenschaften der Verbindung in gutem Einklange. Das Bromid zeigt eine Beständigkeit, wie sie sonst nur den Derivaten quaternärer Basen zukommt; weiterhin ist es in keiner Weise in ein *Substitutionsproduct* des *Tetramethylbenzidins* überführbar, ein Verhalten, das mit der Auffassung der Verbindung als Perbromid des *Tetramethylbenzidinbromhydrats* durchaus nicht vereinbar ist, das aber sofort verständlich wird, wenn man dem Körper die chinoïde Formel zuspricht, wobei er als Perbromid einer bromwasserstoffsäuren quaternären Base erscheint. Perbromide, die sich von quaternären Basen ableiten, sind aber ganz allgemein nicht in normale, bromsubstituirte Derivate umwandelbar.

Die Bildung des chinoïden Productes aus dem Perbromid des *p-Bromdimethylanilins* wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:

Uebrigens verläuft die Umwandlung des Perbromids der tertiären Base bei der Einwirkung von Wasser nur zum geringeren Theile im Sinne der oben angeführten Gleichung. Die von dem braunrothen Benzidinderivat abgesaugte Flüssigkeit enthält, neben grossen Mengen unveränderten *p-Bromdimethylanilins*, *o,p-Dibromdimethylanilin*.

Das Benzidinderivat bildet sich auch direct aus dem *p-Brom-*

dimethylanilin, wenn man dasselbe in einem Lösungsmittel mit Brom behandelt ¹⁴⁾).

Die Umwandlungen der Perbromide mit Wasser verlaufen wohl überhaupt immer in der Weise, dass hydrolytische Spaltung der Salze und Abscheidung des angelagerten Broms stattfindet, das dann auf die freie Base einwirkt. Man darf daher die gleichen Reactionen auch bei der directen Einwirkung des Halogens auf die Amine erwarten.

Wie das Perbromid des *Bromdimethylanilins* verhält sich auch die entsprechende *Diäthylverbindung*; das Benzidinderivat entsteht hierbei aber in viel geringerer Menge. Zwischenproducte, die Aufschluss über den Verlauf der so eigenartigen Reaction geben könnten, habe ich hier so wenig wie dort fassen können.

Bei den analogen Abkömmlingen der *Toluidinbasen* wurde die Bildung von Benzidinverbindungen nicht beobachtet.

In allen bisher noch nicht besprochenen Fällen bewirkt Wasser die Umwandlung der *Perbromide* in *Substitutionsproducte*.

Die Reaction verläuft jedoch nicht immer glatt; es bilden sich oft in erheblicher Menge säureunlösliche Verbindungen von wenig erfreulichen Eigenschaften, die die Ausbeuten an substituirtem Amin stark beeinträchtigen. In solchen Fällen empfiehlt es sich häufig, die Umwandlung der Bromadditionsproducte in substituirte Verbindungen durch Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat zur Perbromidlösung zu bewerkstelligen.

Bei vielen Perbromiden bedarf es übrigens weder des Zusatzes von Wasser, noch von Natriumacetat, um den Uebergang in Substitutionsproducte zu bewirken; vielmehr geht die Umwandlung schon rasch vor sich, wenn man die Bromide nur in Lösung bringt; bei anderen wieder kommt man am besten durch kürzeres oder längeres Erwärmen dieser Lösungen zum Ziele.

¹⁴⁾ Wie Herr Glahn im hiesigen Laboratorium gefunden hat, wird p-Chlordimethylanilin durch Brom nicht in ein Benzidinderivat umgewandelt. p-Joddimethylanilin hingegen verhält sich wie die Bromverbindung, die Reaction verläuft aber glatter wie dort.

Was die *Constitution* der *Perbromide* anbetrifft, so gehören sie unzweifelhaft zur selben Klasse von Verbindungen, wie die zahlreichen, längst bekannten, bei quaternären und gelegentlich auch bei tertiären Basen beobachteten *Perjodide* und die mit *Chlorjod* gewonnenen gemischten *Perhaloide*, die, nebenbei bemerkt, bei primären und secundären Aminen, wie ich mich überzeugen konnte, sich wenigstens ebenso leicht bilden wie die Bromide.

Ferner gehören hierher, worauf schon von anderer Seite hingewiesen wurde¹⁵⁾, die *Trihalogenide* des *Kaliums*, *Rubidiums*, *Cäsiums* und des hypothetischen *Ammoniums*, ferner auch die früher vom Hydrazintypus abgeleiteten *Diazoniumperhaloide*.

Soweit ich die Literatur übersehen kann, sind die ersten eingehenderen Betrachtungen über die Constitution der *Perhaloide* von Geuther¹⁶⁾ angestellt worden, an der Hand der zahlreichen, schon damals bekannten *Perjodide*. Für diese stellte er unter der Annahme, dass das Gesamthalogen in den *Perjodiden* einen Complex für sich bildet, folgende Typen auf, die den bei den *Bromiden* gefundenen im allgemeinen entsprechen:

1) H_3J_3	4) HJ_4	7) HJ_7
2) H_3J_4	5) HJ_5	8) HJ_8
3) HJ_3	6) HJ_6	

Geuther hält nur die *Perhaloide* für einfache Verbindungen, die den Typen 3, 5, 7 und 8 entsprechen, in den übrigen erblickt er Doppelverbindungen von *Perhaloiden* mit einfachen Salzen. Für die Complexe J_3 , J_5 u. s. w. giebt er Constitutionsformeln mit siebenwerthigem Jod.

Im Princip nicht wesentlich verschieden von der Geuther'schen Auffassung sind die von F. W. Schmidt¹⁷⁾ entwickelten Anschauungen über die Constitution der *Perhaloide*, wie sie in folgenden Formeln zum Ausdruck kommen:

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2754 (1895).

¹⁶⁾ Diese Annalen **240**, 66 (1887).

¹⁷⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. **9**, 432.

F. W. Schmidt vergleicht die *Trihalogenide* mit den Salzen der *Stickstoffwasserstoffsäure* und bezeichnet sie als Abkömmlinge von *Trihalogenwasserstoffsäuren*, ein Name, der auch in die Literatur Eingang gefunden hat.

In ganz anderem Sinne äussert sich H. L. Wells¹⁸⁾ über die Constitution der *Trihalogenide*. Er vergleicht sie mit den *Doppelhalogeniden* CsJ.AgJ, KJ.AgJ u. s. w., indem er sie auffasst „als molekulare Verbindungen der Moleküle J₂, Br₂, JBr u. s. w. mit den einfachen Halogeniden“. Er bleibt dieser Anschauung aber nicht treu, wenn er gleich darauf für diese „Doppelsalze“ Formeln wie

zur Discussion stellt. Auf die zweite Formel möchte ich übrigens besonders aufmerksam machen. Sie gründet sich auf eine Idee von Remsen¹⁹⁾, der darauf hinweist, dass eine zweiwerthige Gruppe von zwei Halogenatomen in Doppelsalzen eine ähnliche Rolle spielt, wie der Sauerstoff in Sauerstoffsalzen:

Ohne Rücksichtnahme auf die wahre Constitution der Perhalogenverbindungen hat diese Analogie etwas Bestechendes, zumal man sie, bei Berücksichtigung der sämtlichen bisher bekannt gewordenen Typen von Perhaloiden, noch weiter führen kann:

Bedenkt man, dass alle diese Verbindungen mehr oder weniger leicht Sauerstoff bzw. Halogen verlieren und dabei die

¹⁸⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. **1**, 85 und 442.

¹⁹⁾ Amer. chem. Journ. **11**, 291.

einfachen Halogenide hinterlassen, so wird der Vergleich noch auffallender.

Auch Strönhelm²⁰⁾ findet, „dass die Zahlenverhältnisse eine Analogie zwischen einem höchsten Sauerstoffsalze, einem *Perjodat* $R'J.O_4$ “ und einem höchsten *Superjodid* $R'.J.(J_2)_4$ “ sehr auffallend machen. Sie könnte vielleicht darauf hindeuten, dass eine innere Aehnlichkeit besteht“.

Die Ansichten Strönhelm's über die *Constitution* der *Perhaloide* nähern sich denen von Wells.

Er nimmt an, dass z. B. in einem Enneajodid ein Complex J_9 anzunehmen sei und vergleicht die Bildung der Jodide mit der gewisser Molekularverbindungen, wie z. B. einer complexen Säure, indem sich in dem Molekül RJ rings um das Halogen vier Mol. Jod addiren können.

Aus der bisher angeführten Betrachtung ergibt sich, dass man ganz allgemein in den *Perhaloiden* das labil gebundene Brom, Jod, Chlorjod u. s. w. sich an das *negative* Radical, das Halogen der zu Grunde liegenden Verbindung, angelagert dachte.

Wenn man damit unzweifelhaft auch das Richtige getroffen hat, so war es bei den Perhaloiden der Stickstoffbasen, wenigstens soweit es sich um primäre, secundäre oder tertiäre Amine handelt, von vornherein nicht ohne Weiteres ausgeschlossen, dass der *Stickstoff* den Angriffspunkt für die Halogenaddition bietet.

Die Perhaloide wären dann Salze von Halogenadditionsproducten der freien Amine und z. B. folgendermassen zu schreiben: $=N.Br_2.HBr$.

Wenn es mir nun auch bisher nicht gelungen ist, aus den Perhaloiden aromatischer Basen durch Abspaltung der Halogenwasserstoffsäure oder direct aus den freien Aminen durch Anlagerung von Halogen derartige Additionsproducte zu fassen²¹⁾,

²⁰⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **67**, 345.

²¹⁾ A. Hantzsch und Wilhelm Graf beschreiben (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2160) ein *p*-Bromdimethylanilindibromid,

das aus äquivalenten Mengen *p*-Bromdimethylanilin und Brom in

so ist an ihrer Existenz doch nicht zu zweifeln, denn bei *aliphatischen, tertiären Basen* ²²⁾, beim *Tribenzylamin* ²³⁾ und bei *Cyklaminen* ²⁴⁾, alles Verbindungen, die der Substitution nicht mehr ohne weiteres zugänglich sind, wurden sie gelegentlich als wohlcharakterisirte Körper erhalten, die mit Halogenwasserstoffsäuren in der That Perhaloide bilden.

Sehr deutlich treten die Beziehungen von Halogenadditionsproducten freier Basen zu den sogenannten Perhaloiden namentlich bei den von Pictet und Krafft beschriebenen *Chlorjodverbindungen* des *Pyridins*, *Chinolins* und des *Trimethylamins* hervor. Diese sind farblose, beständige Körper, „mit ausgesprochen basischen Eigenschaften ausgestattet“. Sie verbinden sich mit einem Mol. Salzsäure zu gelbgefärbten Salzen, und diese Salze sind identisch mit den Perhaloiden, die aus den Chlorhydraten der Basen durch Addition von Chlorjod entstehen. Die Perhaloide geben Doppelsalze mit den Chloriden des Platins, Goldes und des Quecksilbers. Mit Soda erhält man daraus wieder die Chlorjodverbindungen ²⁵⁾.

Chloroformlösung unter starker Kühlung entstehen soll. Diese Angabe ist indessen nicht richtig. Nach einer freundlichen Mittheilung von Herrn Prof. Hantzsch liegt eine irrthümliche Beobachtung seines Mitarbeiters vor. Die Einwirkung von Brom auf p-Bromdimethylanilin verläuft, wie er sich überzeugt hat, in der von mir angegebenen Weise.

²²⁾ Amer. chem. Journ. **18**, 90; **21**, 506; Bull. soc. chim. [3] **7**, 74; **15**, 707; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2154.

²³⁾ Diese Annalen **259**, 305 (1890).

²⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] **7**, 74.

²⁵⁾ Sehr auffallend ist die Farblosigkeit und die Beständigkeit dieser *Chlorjodadditionsproducte* gegenüber den übrigen bisher bekannt gewordenen Halogeniden von freien Basen, die alle gefärbt und sehr unbeständig sind. Es scheint mir darum nicht ausgeschlossen, dass hier zwei Arten von Additionsverbindungen vorliegen, ähnlich den verschiedenartigen Additionsproducten an ungesättigte Ketone (vergl. Vorländer, diese Annalen **341**, 1—117). Möglicherweise sind die farblosen, beständigen Chlorjodverbindungen die wahren Analoga der *Aminoxyde* (vergl. Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2161 und John Cannell Cain, ebenda, Seite 2715).

Die Ansicht Pictet's und Krafft's über die Constitution der Chlorjodverbindungen giebt sich in den folgenden Formeln zu erkennen:

Bei der Bildung der Salze, also der Perhaloide, soll dann, nach ihrer Meinung, der Stickstoff zwei neue Supplementärvalenzen bethätigen.

Ist hiernach die Auffassung der Perhaloide als Salze von Halogenadditionsproducten der Stickstoffbasen nicht von vornherein zu verwerfen, so sprechen doch eine Reihe von Thatsachen dagegen und machen es wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf die Halogenadditionsproducte eine Umwandlung in folgendem Sinne stattfindet:

Nur so lassen sich alle Perhaloide, auch die Derivate quaternärer Basen, einheitlich formuliren und nur so tritt die Analogie mit den *Perhaloiden* des *Kaliums*, *Cäsiums* u. s. w. hervor.

Dann kennt man aber auch *stickstofffreie* organische Verbindungen, die im Stande sind, *Perhalogenide* zu bilden, die den bisher besprochenen in vielen Beziehungen durchaus gleichen, und bei denen man nur ein *Halogenatom* für die Neigung seinesgleichen zu addiren verantwortlich machen kann.

Es sind das einmal *halogenwasserstoffsaurer* Salze von *Oxinen* und *Oxoniumbasen*²⁶⁾, dann *Alkylhalogenide*, namentlich Derivate des *Triphenylmethans*²⁷⁾.

Können wir also ohne Bedenken alle sogenannten *Perhaloide* als Derivate von *Perhalogenwasserstoffsäuren* ansprechen, so erübrigt sich noch die Frage, wie wir uns die Constitution

²⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 184 (1874); **12**, 727 (1879); **34**, 2692 (1901); **34**, 3306 (1901); **37**, 2339, 3343 (1904).

²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1831 (1902); **37**, 3157 (1904); **38**, 2493; Fries, Habilitationsschrift (Marburg 1905) Seite 17.

der Komplexe X_2 , X_3 , X_4 u. s. w. ($X = \text{Halogen}$) vorzustellen haben. Strukturformeln wie

sind wenig geeignet, uns ein Bild von den Eigenschaften und dem Verhalten der Perhaloide zu geben. Für den Complex $-J.Cl_2$ in den *Jodidchloriden* hat man solche Formeln gewählt, hier aber mit gutem Grund, wegen der Beziehungen zu den *Jodosverbindungen*, die sich wie zweisäurige Basen

verhalten.

Die *Perhaloide* — selbst die Abkömmlinge des *Triphenyljodmethans*, die ja äusserlich den Jodidchloriden, zumal den aliphatischen²⁸⁾, am nächsten stehen — haben mit den *Jodidchloriden* in Bezug auf ihr Verhalten nichts gemein.

Ich neige darum der zuerst von Wells und neuerdings von Strönhelm (siehe oben) und Walden²⁹⁾ geäusserten Anschauung zu, wonach in den Perhaloïden *Molekularverbindungen* vorliegen; unter Molekularverbindungen mögen hierbei solche verstanden sein, die leicht in scheinbar gesättigte Molekeln zerfallen³⁰⁾.

Unter Benutzung der von Abegg in seinem „*Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen*“³¹⁾ entwickelten Anschauungen und Ausdrucksweisen denke ich mir die Bildung der Perbromide wie folgt:

In Verbindungen $R-X$ ($X = \text{Halogen}$) ist unter Umständen das Halogenatom befähigt, seine negativen Contra-Valenzen, deren es sieben besitzt, derart zu bethätigen, dass

²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2842 (1905).

²⁹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 415.

³⁰⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. **39**, 349.

³¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. **39**, 330.

diese Halogenmolekeln mit deren freier, positiver Normalvalenz zu binden vermögen. Ob und wie viel Contravalenzen in Wirkung treten, hängt von der Natur des Radicals R und von äusseren Einflüssen (Temperatur, Lösungsmitteln u. dergl.) ab. Als Grenzfall wäre die Addition von sieben Mol. Halogen anzunehmen. Wenn wir in den halogenreichsten Perhaloïden deren nur vier vorfinden³²⁾, so stimmt das mit der Erfahrung überein, dass die Contravalenzen, zumal wenn sie in grösserer Zahl vorhanden sind, einer weitgehenden Absättigung widerstreben. Die stetige Zunahme in der Fähigkeit Halogene zu addiren von den Chloriden bis zu den Jodiden findet eine Erklärung durch die Thatsache, dass innerhalb jeder Gruppe von Elementen die Bethätigung der positiven Contravalenzen mit steigendem Atomgewichte im Allgemeinen erleichtert wird.

Es bedarf nun noch der Erklärung derjenigen Typen von Perhaloïden, bei denen die Halogenaddition nicht in molekularem Verhältniss oder einem ganzen Vielfachen desselben stattfindet. Strönhelm³³⁾ glaubt die Existenz derselben in Frage stellen zu müssen, da sie nur in ganz wenigen Fällen beobachtet seien. Diese Zweifel sind indess *nicht* berechtigt, ich habe eine ganze Reihe derartiger Perhaloïde dargestellt; alle sind wohlcharakterisirte Verbindungen.

Ihre Deutung macht keine Schwierigkeiten; nach meiner Meinung hat sie schon Geuther³⁴⁾ richtig aufgefasst, wenn er sie unter Verdoppelung oder Vervierfachung der einfachen Formel als *Doppelsalze* einfacher Halogenide mit Perhaloïden oder von Perhaloïden unter einander betrachtet, womit dann auch, wie Geuther hervorhebt, die Existenz von Doppelverbindungen der Perhaloïde mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen in bestem Einklange steht.

Die Versuche zur Umwandlung der *Perbromide* in *kernsubstituirte* Verbindungen hatten gezeigt, dass es bei den *qua-*

³²⁾ Vergl. auch H. W. Dawson, Journ. chem. Soc. **81**, 524.

³³⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **67**, 345.

³⁴⁾ Diese Annalen **240**, 66 (1887).

ternären und auch bei gewissen *tertiären* Basen nicht gelingt, die Perhaloide mit den sich sonst bewährenden Hilfsmitteln in Substitutionsproducte überzuführen. Dieser Misserfolg hängt mit einer eigenartigen Gesetzmässigkeit zusammen, die in der aromatischen Reihe die vier Klassen der Amine in ihrem Verhalten gegen Brom scharf unterscheidet. Durch Heranziehung von Beispielen lassen sich diese Verhältnisse am leichtesten klarlegen.

Lässt man unter Bedingungen, bei denen die Umwandlung etwa entstehender Perbromide in Substitutionsproducte leicht erfolgt, ein Mol. Brom auf Anilin einwirken, so erhält man ein Gemisch von *Mono-, Di- und Tribromanilin*. Das *Methylanilin* liefert unter denselben Bedingungen ein Gemisch von *Mono- und Dibrommethylanilin*. In gleicher Weise erhält man aus dem *Dimethylanilin* das *Monobromdimethylanilin* in quantitativer Ausbeute. Das *Trimethylphenylammoniumbromid* endlich wird nicht substituiert.

Bei der Einwirkung von *zwei* Mol. Brom auf die eben genannten Basen bleiben beim *Anilin* die Resultate an sich unverändert, nur in den Mengenverhältnissen tritt eine Verschiebung ein. Aus dem secundären Amin erhält man ausschliesslich das *Dibromsubstitutionsproduct*. Auch das *Dimethylanilin* giebt die Dibromverbindung, doch verläuft die Reaction keineswegs mehr glatt.

Verwendet man endlich *drei* Mol. Brom, so werden das primäre und secundäre Amin in trisubstituierte Basen übergeführt; das tertiäre Anilinderivat hingegen giebt nicht das zu erwartende *Tribromdimethylanilin*, sondern unter Alkylabspaltung wird ein Theil in das *Tribrommonomethylanilin* umgewandelt.

Gehen wir von Basen aus, in denen ein zum Stickstoff orthoständiges oder das paraständige Wasserstoffatom bereits substituiert ist (durch Halogen-, Nitro-, Alkyl u. s. w.), so bleiben die aus den obigen Beispielen zu erkennenden Gesetzmässigkeiten bestehen, nur verschieben sie sich in der Weise, dass hier durch ein Mol. Brom dieselbe Substitutionsstufe erreicht

wird wie dort durch zwei Mol., während die Anwendung von zwei Mol. des Halogens zu derselben Stufe führt, wie sie die Behandlung der nichtsubstituirten Basen mit drei Mol. Brom ergibt.

Ein Beispiel mag das wieder erläutern:

Molekulare Mengen Brom und *o*-Toluidin wirken unter Bildung von *Mono*- und *Dibrom-o-toluidin* auf einander ein; das *Methyl*- und *Dimethyl-o-toluidin* geben hierbei nur das *Mono-bromsubstitutionsproduct*, und zwar verläuft die Reaction bei der tertiären Base auffallend langsamer wie bei der secundären. Zwei Mol. Brom führen die primäre und secundäre Base in dibromirte Verbindungen über, während die Einwirkung auf die tertiäre Base wieder unter Alkylabspaltung das *Dibrommonomethyl-o-toluidin* giebt. Ich habe diese Substitutionsregelmässigkeiten noch an vielen anderen Beispielen bestätigt gefunden, so dass man ihnen wohl allgemeine Gültigkeit zusprechen darf.

Wir ersehen aus den obigen Ausführungen, dass bei dem Eintritt von einem Alkyl in die Amidogruppe eines primären aromatischen Amins eines der orthoständigen Wasserstoffatome einen gewissen Schutz vor der Substitution durch Brom genießt, während bei dem Eintritt von zwei Alkylresten dieser Schutz sich sogar auf beide orthoständige Wasserstoffatome erstreckt. Für das eine dieser Wasserstoffatome macht sich dieser Einfluss in derselben Weise geltend, wie bei den monoalkyilirten Basen; das zweite hingegen genießt einen viel wirksameren Schutz, indem es nicht mehr substituiert wird, es sei denn, dass gleichzeitig ein Alkylrest zur Abspaltung gelangt³⁵⁾.

³⁵⁾ Hiermit stimmt eine Beobachtung von W. Vaubel überein (Journ. f. pract. Chem. [2] 48, 75), dass bei der Einwirkung von Kaliumbromat auf eine mit Bromkalium versetzte verdünnt schwefelsaure Lösung von *Dimethylanilin* die Farbe des sich bildenden Broms bestehen bleibt, wenn die für den Eintritt von zwei Bromatomen berechnete Menge Bromat zugesetzt ist.

Auch bei der *Chlorirung* aromatischer Amine lassen sich,

Die Nichtsubstituierbarkeit der Salze *quaternärer Basen* durch Halogen, die schon von Hantzsch³⁶⁾ erwähnt und durch Tafel³⁷⁾ bestätigt wurde, dürfte, wie ich später noch begründen will, mit den obigen Verhältnissen in keinem ursächlichen Zusammenhange stehen.

Die Wirkung, die durch den Eintritt von *Alkyl* oder *Alphyl* in die Amidogruppe aromatischer Basen bei der Kernsubstitution hervorgerufen wird, erinnert an den Einfluss, den die Einführung eines Säurerestes in das Amin auf den Verlauf der Substitution ausübt. Auch das *Acetanilid* nimmt, wie wir wissen, nur ein Bromatom mit Leichtigkeit auf, und zwar, wie das *Dimethylanilin*, in Parastellung zum Stickstoff. Die Einführung eines zweiten Bromatoms geht dagegen schon bedeutend schwerer von statten, und wenn die weitere directe Substitution durch Brom auch nicht, wie man das gelegentlich angegeben findet, ausgeschlossen ist, so verläuft sie doch nur ausserordentlich langsam und ist von Nebenreactionen begleitet.

Eine Aehnlichkeit mit den eben besprochenen Verhältnissen tritt auch bei der Betrachtung des Einflusses zu Tage, den die Gegenwart starker Säuren bei der Substitution aromatischer Basen durch Brom geltend macht. Auch hierbei erscheinen die zum Stickstoff orthoständigen Wasserstoffatome bis zu einem gewissen Grade geschützt, wie aus den folgenden Zahlen erhellt:

wie Herr Glahn im hiesigen Laboratorium gefunden hat, ähnliche Substitutionsregelmässigkeiten erkennen wie bei der Bromirung. So lässt sich z. B., entgegen den Angaben von Krell (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 879) *Trichlordimethylanilin* nicht durch directe Substitution aus dem *Dimethylanilin* erhalten. Die von Krell als solche beschriebene Verbindung ist nichts anderes wie *Trichlormonomethylanilin*, bei der Chlorirung ist ein Alkylrest abgespalten worden. Das *Trichlordimethylanilin* (durch Alkylierung von *Trichlormonomethylanilin* dargestellt) ist eine bei 247° siedende Flüssigkeit, die bei —10° noch nicht erstarrt.

³⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2754 (1895).

³⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1152 (1898).

	Monobrom- verbindung	Dibrom- verbindung	Tribrom- verbindung
1) 18,6 g Anilin in 100 ccm Alkohol gelöst und mit einer alkalischen Lösung von 32 g Brom versetzt gaben	?	?	12,5 g
2) 18,6 g Anilin in Eisessiglösung mit 32 g Brom versetzt ergaben	6,5 g	11,5 g	5,8 g
3) Wie Nr. 2, aber Zusatz von 19,6 g H ₂ SO ₄	10 g	11,7 g	2,5 g
4) 21,4 g o-Toluidin wie Nr. 2 behandelt	15 g	14 g	—
5) 21,4 g o-Toluidin wie Nr. 3 behandelt	23,5 g	8 g	—

So übereinstimmend auch die äusseren Erscheinungen sind, an denen wir den Einfluss der Alkyl- und Acetylgruppen und den starker Säuren auf den Verlauf der Substitution aromatischer Basen erkennen, so dürften sie doch kaum in ursächlichem Zusammenhange miteinander stehen.

Die Verschiedenheiten, die wir bei der Substitution der freien Basen und ihrer Acylderivate beobachten, werden durch die wesentliche Aenderung, die der Charakter der Amidoverbindung durch den Eintritt des Säurerestes erfährt, erklärt. Mit der Abnahme der Basicität schwindet auch die Fähigkeit, die Kernsubstitution zu begünstigen.

Molekulare Mengen Brom und *Anilin* wirken in Eisessiglösung momentan unter Bildung von Substitutionsproducten auf einander ein. *Acetanilid* wird unter denselben Bedingungen von Brom nur langsam substituiert und auch nur zum Theil; die Hälfte des Broms wird zur Bildung des Perbromids

verbraucht, das sich ausscheidet. Beim Erwärmen löst es sich wieder, aber auch unter diesen Umständen geht die Halogenaufnahme nicht merklich schneller von statten. Erst auf Zusatz von Wasser, das auch bei den freien Basen die Reactions-

geschwindigkeit bei der Substitution durch Halogen ganz bedeutend erhöht, verschwindet das Brom vollends.

Ist die geringe Reactionsfähigkeit des *Acetanilids* gegenüber dem *Anilin* der Minderung des basischen Charakters zuzuschreiben, so muss man erwarten, dass der Eintritt von einem Brom in den Kern der Acetverbindung, der ja mit einer weiteren beträchtlichen Herabsetzung der Basicität verknüpft ist, die Aufnahmefähigkeit für weitere Halogenatome noch mehr beeinträchtigt.

So erklärt es sich, dass der Eintritt eines zweiten und natürlich erst recht der eines dritten Bromatoms in das *Acetanilid* grossen Schwierigkeiten begegnet³⁸⁾.

Besonders deutlich lässt ein Vergleich zwischen dem *as. m-Xylidin* und seiner *Acetylverbindung* bei der Bromirung die Schmälerung des Einflusses erkennen, den die Amidogruppe, bezüglich ihrer Begünstigung der Kernsubstitution, durch den Eintritt des Säurerestes erleidet.

Die freie Base giebt mit der äquimolekularen Menge Brom in Eisessiglösung einzig und allein das *5-Brom-1,3,4-xylidin*³⁹⁾ (a), aus der *Acetverbindung* hingegen entsteht das *5-Bromderivat* nur zum geringen Theil, das Hauptproduct der Reaction ist das *6-Brom-1,3,4-acetxylid*⁴⁰⁾ (b) und daneben bildet sich noch in kleiner Menge die *2-Bromverbindung* (c):

³⁸⁾ Nach Chattaway und Orton (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3573 [1899]) wandelt sich das *Stickstoffbromid* des *Acetanilids*, $C_6H_5NBr \cdot C_2H_5O$, ebenfalls bedeutend leichter in das Kernsubstitutionsproduct um, wie das entsprechende *p-Brom-* und *o,p-Dibromderivat*. Zwischen diesen beiden selbst soll hingegen kein besonderer Unterschied bei der Umwandlung zu Tage treten. Darin würde sich eine erhebliche Abweichung gegenüber den Verhältnissen bei der directen Substitution kenntlich machen.

³⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1971 (1900); Journ. f. pract. Chem. [2], **53**, 549 (1896).

⁴⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 225 (1870); **34**, 2252 (1901).

Die dirigierende Wirkung der Amidogruppe, die bei der freien Base noch voll zur Geltung kommt, wird nach dem Eintritt des Säurerestes von der der CH_3 -Gruppen übertroffen.

Findet so das abweichende Verhalten der Acetaniline bei der Substitution durch Halogene gegenüber den freien Basen eine ausreichende Erklärung in der Abnahme der basischen Eigenschaften, so müssen wir für das abnorme Verhalten der alkylirten Aniline, bei denen von einer Minderung der Basicität keine Rede sein kann, nach anderen Ursachen suchen.

So gross auch in den oben erörterten Fällen auf den ersten Blick die Aehnlichkeit zwischen der Wirkung der Acyl- und Alkylgruppen erscheint, so macht sich bei genauer Betrachtung doch in einem Punkte ein wesentlicher Unterschied geltend. Der Einfluss des Säurerestes macht sich bemerkbar, gleichgültig, ob es sich um den Ersatz eines zum Stickstoff para- oder orthoständigen Wasserstoffatoms handelt. Die Wirkung der Alkylgruppen tritt hingegen nur hervor, wenn es die Besetzung der Orthostellungen gilt.

Versucht man die Ursachen dieser merkwürdigen Verhältnisse zu ergründen, so stellt sich von selbst die Frage, wie wird bei dem umgekehrten Vorgang, bei der Einführung von Alkylresten in die Amidogruppe aromatischer Amine, die Gegenwart von orthoständigen Bromatomen die Reaction beeinflussen. Damit berühre ich ein Gebiet, das gerade in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern angeschnitten wurde und das den Einfluss von Orthosubstituenten zur Amidogruppe auf die Reactionsfähigkeit aromatischer Basen umfasst. Aus den bisherigen Untersuchungen kann man ersehen, dass in solchen Fällen bei der Alkylirung Erschwerungen oder gar Hinderungen eintreten, die lebhaft an die bekannten Untersuchungen Victor Meyer's

über den Einfluss von Kernsubstituenten auf die Esterificirung aromatischer *Carbonsäuren* erinnern. Bis auf ganz wenige Ausnahmen sind diese Beobachtungen bei Versuchen zur Darstellung quaternärer Basen gemacht worden. Das hat seinen Grund darin, dass es kaum ein primäres Amin geben dürfte, das sich vollkommen indifferent gegen Alkylierungsmittel verhält⁴¹⁾; bis zur Bildung der tertiären Base schreitet die Reaction fast stets vorwärts und erst die weitere Einwirkung des Halogenalkyls begegnet offenkundigen Schwierigkeiten. E. Fischer und Windaus glauben aber annehmen zu dürfen, dass bei genau messenden Vergleichen der hindernde Einfluss von o-Substituenten sich auch bei der Bildung secundärer und tertiärer Amine bemerkbar machen würde. Das ist in der That der Fall. Bei den halogensubstituirten Anilinen, bei denen der Eintritt von Alkoholresten in die Amidogruppe schon an und für sich langsamer verläuft wie bei den halogenfreien Basen und sich darum auch viel leichter quantitativ verfolgen lässt, macht sich die Wirkung von Orthosubstituenten in einer weiteren erheblichen Reactionsverzögerung bemerkbar. Wird das *o,p*-Dibromanilin, das *3,5*-Dibrom-2-toluidin und das *3,5*-Dibrom-4-toluidin

unter genau gleichen Bedingungen nach der Nölting'schen Methode⁴²⁾ mit einem grossen Ueberschuss von Jodmethyl in wässriger Sodalösung alkylirt, so treten nach 30 Stunden von der erstgenannten Base circa 50 pC. in Reaction, von der zweiten circa 8 pC. und von der dritten circa 15 pC.

Dass das *Tribromanilin* unter gleichen Verhältnissen kaum verändert wird, dürfte hiernach nicht Wunder nehmen.

⁴¹⁾ Vergl. hierzu Effront (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2346 [1884]). Der Einwirkung von Dimethylsulfat dürfte das 1-Isobutyl-3-methyl-2-amidobenzol wohl kaum widerstehen.

⁴²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 563 (1891).

Die bei der Alkylierung der obengenaunten Basen so deutlich hervortretenden Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit werden übrigens stark verwischt, wenn man die Alkylierung mit dem viel energischer wirkenden *Dimethylsulfat* vornimmt. Man kann so z. B. *o,p-Dibromdimethylanilin*, das *3,5-Dibromdimethyl-2-toluidin* und das *3,5-Dibromdimethyl-4-toluidin* in fast quantitativer Ausbeute und vorzüglicher Reinheit erhalten, und auch das *o,o,p-Tribromdimethylanilin* ist auf dem Wege zugänglich.

Wie man nach den Arbeiten von E. Fischer und Windaus⁴³⁾ erwarten konnte, wird der Einfluss von zum Stickstoff orthoständigen Bromatomen auf die Alkylierungsfähigkeit, bei der Addition von Halogenalkylen an die tertiären Basen, noch auffallender, wie in den obenerwähnten Beispielen.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Ortho- und Parabromdimethylanilin unter genau denselben Bedingungen erhält man z. B. aus der Paraverbindung ungefähr die 30 fache Menge quaternäres Jodid, wie aus dem Orthobromsubstitutionsproduct.

Nach E. Fischer und Windaus sollen diorthosubstituierte Basen nicht mehr befähigt sein, quaternäre Basen zu bilden. Ich fand diese Regel bei den von mir dargestellten substituierten Anilinen bestätigt. Ob man aber so weit gehen darf, aus der Indifferenz substituierter tertiärer Basen gegen Halogenalkyle einen sicheren Rückschluss auf die Stellung der Substituenten im Kern zu ziehen, wie das E. Fischer und Windaus thun, möchte ich bezweifeln.

Schon Pinnow⁴⁴⁾ weist darauf hin, dass weder aus dem *3-Nitrodimethyl-4-toluidin*, noch aus dem *6-Nitro-3-acetylamidodimethyl-4-toluidin* ($-\text{CH}_3 = 1$) sich mit Jodmethyl sicher das *Ammoniumjodid* gewinnen lässt, und Tatschaloff⁴⁵⁾ ist es in

⁴³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1401 (1899); **33**, 345 und 1967 (1899).

⁴⁴⁾ Vergl. hierzu J. Pinnow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1129 (1901).

⁴⁵⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **65**, 242.

keiner Weise gelungen, das 6-Nitrodimethyl-2-toluidin ($\text{CH}_3 = 1$) in eine quaternäre Base überzuführen. Ich kann diesen Beispielen das o,p-Dibromdimethylanilin hinzufügen, das nach den gebräuchlichen Methoden anscheinend kein Jodmethyl addirt. Uebrigens reagirt schon das 5-Bromdimethyl-2-toluidin mit Jodmethyl so langsam, dass ich anfangs geneigt war, die geringen Mengen des sich bildenden quaternären Jodids einer Beimengung zuzuschreiben⁴⁶⁾ (siehe experimenteller Theil).

Versuche, an die gegen Jodalkyl indifferenten, gebromten tertiären Basen das reactionsfähigere *Dimethylsulfat* anzulagern, waren von keinem Erfolg begleitet.

Forscht man nach den Ursachen, die den eigenartigen Einfluss der Orthosubstituenten auf die Reactionsfähigkeit der Amidogruppe bedingen, so liegt es nahe, hierfür räumliche Verhältnisse verantwortlich zu machen, wie man das ja auch bei den orthosubstituirten Benzolcarbonsäuren gethan hat. Eine Reihe von Forschern, wie E. Fischer und Windaus, Friedländer, Wedekind und Decker vertreten denn auch diesen Standpunkt, wenn sie die verminderte Reactionsfähigkeit der Amidogruppe bei der Alkylierung „sterischen Hinderungen“ oder einer „sterischen Verlangsamung“ zuschreiben.

Hierbei ist aber zu bedenken, dass wenn wir einmal annehmen, dass in gewissen Fällen der Eintritt von Alkylresten in die Amidogruppe in Folge räumlicher Verhältnisse nicht ermöglicht oder doch erschwert wird, dasselbe auch für die Einführung anderer Gruppen, z. B. der Acetylgruppe, gelten muss. Aber gerade das Umgekehrte ist hier der Fall. Ulfers und Jamson⁴⁷⁾ und später Sudborough⁴⁸⁾ haben gezeigt, dass

⁴⁶⁾ E. Fischer und Windaus (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1967 [1899]) geben an, „das Trimethyl-5-brom-2-tolylammoniumjodid in einer Ausbeute von 40 pC. der Theorie erhalten zu haben. Vielleicht ist hier ein Druckfehler unterlaufen, denn ich habe nach ihrer Vorschrift nie mehr wie 0,5 pC. des Jodids erhalten (siehe experimenteller Theil).“

⁴⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 98.

⁴⁸⁾ Proc. chem. Soc. **17**, 45.

der Eintritt von zwei Säureresten in die Amidogruppe, der beim Anilin und seinen para- und meta-substituirten Derivaten nur sehr schwierig erfolgt, rasch und glatt von statten geht, wenn eines oder besser beide der zum Stickstoff orthoständigen Wasserstoffatome substituirt sind, und zwar ist es dabei gleichgültig, ob die Substituenten positiven oder negativen Charakter besitzen. Ich habe beim *1,3,4-Xylidin*, seinem *5-Monobrom-* und *5,6-Dibrom-derivate*, ferner auch beim *Mesidin* diese Regel durchaus bestätigt gefunden⁴⁹⁾.

Die Versuche und Erörterungen über den *Einfluss* von *Orthosubstituenten* auf die *Reactionsfähigkeit* der *Amidogruppe* gegen *Halogenalkyle* waren durch die Beobachtung veranlasst worden, dass der Eintritt von Alkoholresten in die Amidogruppe mit einem Schutz der orthoständigen Wasserstoffatome bei der Substitution durch Brom verknüpft ist, der so weit gehen kann, dass der Eintritt von Halogenatomen in den Kern nur unter gleichzeitiger Abspaltung einer Alkylgruppe erfolgt. Welches nun auch die Ursachen sein mögen, die bei der Alkylierung die reactionsverzögernde Wirkung ausüben, darüber dürfte wohl kein Zweifel sein, dass sie gleicher Art sind wie jene, die sich bei der Substitution alkylirter Amine geltend machen. Die

⁴⁹⁾ Die Angabe von Friedländer (Monatsh. f. Chem. **19**, 638 [1898]), dass *v-m-Xylidin* sich durch Essigsäure nicht acetyliren lässt, dürfte auf einem Irrthum beruhen. Auf jeden Fall kann von einer sterischen Hinderung nicht die Rede sein, denn das *Mesidin* wird beim Kochen mit Eisessig leicht in die Acetverbindung übergeführt.

Die von Paal in Gemeinschaft mit Anderen (Journ. f. pract. Chem. [2] **54**, 265; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1251, 2057) beobachtete Nichtacetylierbarkeit des *o*- und *p*-*Nitrobenzylorthonitranilins* und des *o*-*Oxybenzylorthonitranilins*, für die auch sterische Hinderungen verantwortlich gemacht werden, dürfte gegenüber den obigen Ausführungen über die Acetylierung *o*-substituirtter Amine kaum ins Gewicht fallen, abgesehen davon, dass es in diesen Fällen doch eigentlich gewagt erscheint, räumliche Hinderungen anzunehmen.

Einflüsse, die sich dem Zustandekommen eines Systems I aus II entgegenstellen, werden sich gewiss auch bemerkbar machen, wenn man dasselbe von einer anderen Stufe, also z. B. von III ausgehend, aufbauen will:

R = Alkyl, X = Halogen, Nitro-, Alkyl u. s. w.

Es erübrigt nun noch den Einfluss, den die Gegenwart starker Säuren auf den Verlauf der Substitution aromatischer Amine durch Halogen ausübt, einer eingehenderen Betrachtung zu unterziehen.

In der folgenden Tabelle gebe ich einige Daten, die uns einen Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse gewähren.

Die Versuche, die das Zahlenmaterial lieferten, sind in der Weise ausgeführt worden, dass die Lösung von $\frac{1}{100}$ Molgew. der Base in 10 ccm Flüssigkeit, nach Zusatz der Schwefelsäure, mit $\frac{1}{100}$ Molgew. Brom (in 2 ccm des Lösungsmittels vertheilt) versetzt wurde. Wo die Ausscheidung von schwefelsaurem Salz stattfand, wurde für möglichst feine Vertheilung desselben Sorge getragen. Die Bestimmung des nach 1 bzw. 24 Stunden nicht verbrauchten Broms geschah wie die des activen Halogens der Perbromide. Die Zahlen bedeuten das zurückgewonnene Brom in Procenten.

	Eisessiglösung unter Zusatz von wasser- freiem Natriumacetat	Eisessiglösung unter Zusatz von 1 Mol. H_2SO_4		Benzollösung unter Zusatz von 1 Mol. H_2SO_4		Wässrige Lösung unter Zusatz von 1 Mol. H_2SO_4
Zeitdauer der Einwirkung		1 St.	24 St.	1 St.	24 St.	
Anilin	Sofortige Substitution	25 pC.		60 pC.		Sofortige Substitution
p-Bromanilin	„			90 pC.		„
o,p-Dibrom- anilin	„	75 pC.	35 pC.	100 pC.	90 pC.	„
Methylanilin	„	10 pC.		35 pC.		„
Dibromme- thylanilin (o,p)	„	90 pC.	40 pC.	100 pC.	100 pC.	„
Dimethyl- anilin	„	20 pC.		25 pC.		„
p-Bromdi- methylanilin	Nach ca. 5 Min. ist das Brom verbraucht	70 pC.		100 pC.	80 pC.	Nach ca. $\frac{1}{4}$ St. ist das Brom verbraucht
Dimethyl-o- toluidin	„	70 pC.		100 pC.		Nach ca. 5 Min. ist das Brom verbraucht

Steigert man in den oben angeführten Beispielen die Säuremenge, so steigen die Zahlen des zurückgewonnenen Broms stetig, und man kommt schliesslich, bei dem einen früher, bei dem anderen später, zu einem Punkte, bei dem keine merkliche Substitution mehr stattfindet. Diese Thatsache deckt sich mit der Beobachtung von Hafner, dass in concentrirter Schwefelsäure gelöstes Anilin durch Halogene nicht mehr angegriffen wird ⁵⁰⁾).

⁵⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2524 (1859). Wenn Hafner weiterhin fand, dass *o-Toluidin* und *p-Toluidin* in concentrirter schwefelsaurer Lösung Bromderivate geben, die das Halogen in meta-Stellung zur Amidogruppe enthalten, so braucht man das nicht so zu erklären, dass der Charakter der Amidogruppe durch die

Zu ganz denselben Resultaten kommt man übrigens, wenn man an Stelle der Schwefelsäure Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure verwendet, nur werden die Fälle hier häufig durch die Bildung der *Perhaloide* complicirt.

In engem Zusammenhange mit diesen Verhältnissen steht auch die Thatsache, dass viele Perbromide, die in Lösung sich augenblicklich in Substitutionsproducte umwandeln, in absolut trockenem Zustande diese Umsetzung nicht erfahren, sondern das angelagerte Halogen mehr oder weniger rasch wieder verlieren.

Alle diese Beobachtungen lassen sich ohne Weiteres verstehen, wenn wir uns vorstellen, dass die *Kernsubstitution aromatischer Basen* durch *Halogene*, so weit es sich um den Ersatz der zum Stickstoff ortho- und paraständigen Wasserstoffatome handelt, ein secundärer Vorgang ist, dem die Bildung von *Stickstoffadditionsproducten* vorausgeht.

Die Möglichkeit der Substitution wird dadurch in Abhängigkeit zu der Fähigkeit des Stickstoffs gesetzt, in seiner jeweiligen Verbindung noch Affinitäten zu den Halogenen zu bethätigen.

Bei den Aminen selbst und ihren Acylderivaten dürfte diese Fähigkeit immer vorhanden sein, wenn auch beeinflusst

starke Säure in der Weise verändert sei, dass sie nun, ähnlich wie z. B. die Nitrogruppe, Substituenten in die meta-Stellung dirigire. Einmal giebt das Anilin selbst, entgegen einer vielverbreiteten Annahme, unter diesen Bedingungen kein *m-Bromanilin*, und wenn die Homologen derartige meta-Derivate liefern, so ist das dem dirigirenden Einfluss der Alkylgruppen zuzuschreiben, der bei den freien Basen nicht zur Geltung kommt. Das zeigt sich klar bei der Bromirung des as. *m-Xylidins* in concentrirter Schwefelsäurelösung. Während bei den Toluidinen die m-Bromverbindungen nur in sehr geringen Mengen auftreten, erhält man bei dem *Xylidin*, wo die beiden CH_3 -Gruppen sich in ihrer Wirkung unterstützen, das *6-Brom-1,3,4-xylidin* in so guter Ausbeute (circa 60 pC. der Theorie), dass sich die Methode zur Darstellung der Bromverbindung empfiehlt.

durch die Natur der am Stickstoff gebundenen Reste. Durch die Verbindung mit starken Säuren, bei Ausschluss von Wasser und, so weit tertiäre Basen in Frage kommen, durch die Addition von Halogenalkylen dürften dann aber die noch freien Affinitäten des Stickstoffatoms in den Aminen alle in Anspruch genommen und eine Halogenaddition darum nicht mehr möglich sein. Die *Nichtsubstituierbarkeit* der Salze *quaternärer Basen* durch die Halogene und die Indifferenz der Amine gegen dieselben Agentien, unter dem Einflusse starker Säuren, wären demnach auf die gleichen Ursachen zurückzuführen.

Die Annahme, dass die Substitution aromatischer Basen durch Halogen unter intermediärer Bildung von *Stickstoffhalogeniden*⁵¹⁾ verläuft, in der Weise wie es die folgenden Formeln zeigen, halte ich für wenig wahrscheinlich:

Hiernach wäre wohl die Nichtsubstituierbarkeit quaternärer Basen zu verstehen, nicht aber die der Amine bei Gegenwart von Säuren. Auch bedingt diese Annahme einen in Wirklichkeit wohl kaum vorhandenen Unterschied im Reaktionsverlaufe bei der Substitution primärer und secundärer Amine gegenüber den tertiären Basen, da diese zur Bildung von *Stickstoffhalogeniden* des obigen Typus nicht mehr befähigt sind.

Auch bei den Acylderivaten aromatischer Amine sind die *Stickstoffhalogenide* nicht als Zwischenproducte bei der Bildung der Kernsubstitutionsproducte anzunehmen, wenn sie auch leicht in diese übergehen; denn dadurch würde wieder eine durch nichts gerechtfertigte Verschiedenheit zwischen der Substitution der Säureverbindungen primärer und secundärer Basen künstlich geschaffen.

Die Verhältnisse werden wohl so liegen, dass, sowohl bei den Aminen selbst wie bei den Säureaniliden, bei der Einwir-

⁵¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2754 (1895); **31**, 1152 (1898); Journ. f. pract. Chem. [2] **52**, 417 (1895).

kung von Halogen das primär entstehende Additionsproduct, je nach den Bedingungen unter denen die Reaction vorgenommen wird, in eine kern- oder stickstoffsubstituirte Verbindung übergeht:

In neutraler und in saurer Lösung findet nur Kernsubstitution statt.

Stickstoffsubstituirte Halogenverbindungen aromatischer Basen sind nur bei den Acylanilinen in reinem Zustande gewonnen worden und zwar meist mit unterchloriger oder unterbromiger Säure, aber auch durch die directe Einwirkung von Halogenen bei Gegenwart von Bicarbonaten.

Derivate der freien Amine kennt man nicht. Dass sie existiren unterliegt keinem Zweifel. Die bei der Bromirung und Chlorirung der Aniline in alkalischer Lösung häufig auftretenden Farbstoffe und Harze dürften Umwandlungsproducte dieser gewiss sehr reactionsfähigen Verbindungen sein.

Ich hatte oben (Seite 147) auf die eigenartigen Verschiebungen in den Mengenverhältnissen der Substitutionsproducte bei der Bromirung der Salze aromatischer Amine an Stelle der freien Basen hingewiesen. Die dort aufgeführten Thatsachen werden bei einem Vergleich der in der Tabelle auf Seite 156 gegebenen Daten verständlich. Wie man dabei findet, kommt die substitutionshindernde Wirkung der Säuren um so deutlicher zur Geltung, je mehr Substituenten bereits in den Kern eingetreten sind, was in den Fällen, wo gleichzeitig *mono-* und *dibromirte*, oder *tribromirte* Derivate sich bilden, eine Verschiebung der Ausbeuten zu Gunsten der *monosubstituirten Verbindung* zur Folge hat.

Experimenteller Theil.

A. Einwirkung von Brom auf tertiäre Amine.

Bromirungsproducte des Anilins.

Ueber die Einwirkung von *Brom* auf *Anilin* liegen in der Literatur zahlreiche Angaben vor, die zum Theil weit zurückreichen und die den thatsächlichen Verhältnissen insofern gerecht werden, als man aus ihnen ersieht, dass auch bei der Bromirung mit unzureichenden Mengen des Halogens ein Gemisch von *Mono*-, *Di*- und *Tribromanilin* entsteht.

Die nachfolgenden Versuche bezwecken die Reaction quantitativ zu verfolgen und die Existenz von Perbromiden festzustellen.

I. Substitutionsproducte.

Versetzt man eine Lösung von 18,6 g *Anilin* in 50 ccm Eisessig unter Kühlung tropfenweise mit 32 g *Brom*, so wird das Halogen rasch verbraucht und die Reaktionsmasse erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei feiner Krystalle. Nach dem Verdünnen mit 400 ccm Wasser giebt man 15 g 33 procentiges Ammoniak hinzu und filtrirt nach längerem Stehen das sich abscheidende *Di*- und *Tribromanilin* ab. Das Filtrat, das neben unverändertem Anilin dessen p-Bromderivat enthält, macht man alkalisch und schüttelt, unbekümmert um ausgeschiedenes Bromanilin, mit Aether aus. Das beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel löst man in wenig Eisessig und fällt mit Wasser das *Monobromproduct*. Zur Trennung von eventuell beigemischem Dibromanilin nimmt man das Rohproduct in der äquivalenten Menge stark verdünnter (1:20) Salzsäure auf, filtrirt die ungelöst gebliebene *Dibromverbindung* ab und fällt das Filtrat mit Ammoniak.

Das Di- und Tribromanilin trennt man durch Auskochen des Gemisches mit concentrirter Salzsäure, bis das in der Siedehitze anfangs ölige Product fest wird. Aus dem Salzsäureauszug erhält man auf Zusatz von Alkali das *Dibromanilin*,

das man durch Lösen in Eisessig und Ausspritzen mit Wasser reinigt. Der Rückstand ist reines *Tribromanilin*. Ausbeute: 6,5 g *Monobromanilin*; 11,5 g *Dibromanilin*; 5,8 g *Tribromanilin*.

Diese Verhältnisse ändern sich und zwar zu Gunsten des *Monobromanilins* auf Kosten des *Tribromderivates*, wenn man die Bromirung bei Gegenwart starker Säuren vornimmt.

Setzt man in dem obigen Beispiele die auf das Anilin bezogene äquivalente Menge concentrirte Schwefelsäure zur Eisessiglösung, so wird das Brom nur ausserordentlich langsam verbraucht, und man erhält am Schlusse der Bromzugabe eine klare, dunkelrothe Lösung, der man mit Bisulfit einen Theil des Broms wieder entziehen kann. Bei tieferen Temperaturen hält sich diese Flüssigkeit längere Zeit unverändert; bei gewöhnlicher Temperatur oder noch rascher beim Erwärmen tritt aber unter Ausscheidung von Krystallen Substitution ein. Die Trennung geschieht in ähnlicher Weise wie oben. Ausbeute: 10 g *Monobromanilin*, 11,7 g *Dibromanilin*, 2,8 g *Tribromanilin*.

Bei Verwendung der doppelten Brommenge in dem letztgenannten Beispiele bedarf es stundenlangen Erwärmens, bis alles Halogen verbraucht ist. Ausbeute: 24 g *Dibromanilin*; 10 g *Tribromanilin*.

Giebt man die für den Eintritt von drei Halogenatomen berechnete Menge Brom hinzu, so verschwindet die braunrothe Farbe auch nach tagelangem Erwärmen nicht vollkommen. Auf Zusatz von Wasser tritt hingegen sehr rasch Entfärbung ein und neben geringen Mengen harziger Producte erhält man das *Tribromanilin* in einer Ausbeute von circa 90 pC.

Ersetzt man in den obigen Beispielen die Schwefelsäure durch die äquivalente Menge Salzsäure, so wird an den Endresultaten wenig geändert, ebenso, wenn man die Bromirung direct in concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure ausführt. Da in letzterem Falle primär *Bromadditionsproducte* beobachtet wurden, will ich weiter unten die Versuche kurz streifen.

In den bisher erwähnten Fällen wurde die Bromirung bei Gegenwart von wechselnden Mengen Säure vorgenommen. Dass die Anwesenheit der Säure durchaus nicht nothwendig ist, zeigt der folgende Versuch:

18,6 g *Anilin* wurden in 250 ccm Alkohol aufgenommen und, unter guter Kühlung mit Eiswasser, eine frisch bereitete Lösung von 32 g *Brom* in 15 ccm einer 30 procentigen Natronlauge nach und nach zugegeben. Das Brom verschwindet momentan. Es entsteht ein Gemisch von unverändertem Anilin mit *Mono-, Di- und Tribromanilin*, dieses in einer Ausbeute von 12,5 g.

Arbeitet man in noch grösserer Verdünnung und giebt die dreifache Menge der oben angegebenen alkalischen Bromlösung hinzu, so erhält man das *Tribromanilin* in einer Ausbeute von 95 pC. der Theorie.

Wird bei den eben besprochenen Versuchen nicht genügend gekühlt oder das Brom zu rasch zugesetzt, so bilden sich neben harzigen Producten blaue Farbstoffe.

II. *Perbromide.*

1) *Perbromid* $C_6H_5.NH_2.HBr.Br_2$?. 18,6 g *Anilin* wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und allmählich zu 90 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure gegeben, die in einer Kochsalzkältemischung gekühlt wurden, damit sich das *bromwasserstoffsäure Anilin* in möglichst feiner Vertheilung abschied. Unter weiterer Benutzung der Kältemischung und fortwährendem Umrühren versetzt man nun mit einer ebenfalls stark gekühlten Lösung von 32 g Brom in 32 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure. Die Flüssigkeit wird vom ersten Tropfen Brom gefärbt und die Farbe verschwindet auch nach längerem Stehen nicht. Ist alles Brom zugegeben, so erhält man als Reactionsproduct einen Brei gelbrother Kryställchen, die man schnell absaugt und mit eiskalter Bromwasserstoffsäure auswäscht. Die gelbrothe Farbe der Krystalle bleibt hierbei bestehen. Beim Eintragen des Productes in Bisulfitlösung wird der grösste Theil des Anilins regenerirt.

Auf Zusatz von Wasser tritt momentan Entfärbung ein unter Bildung von Substitutionsproducten. In kaltem Eisessig löst sich die Verbindung im ersten Moment mit gelblicher Farbe, die aber sehr rasch verschwindet, worauf sich substituirte Derivate ausscheiden. Auch bei kurzem Stehen an der Luft verändert sich der Körper rasch unter Entfärbung und Bildung gebromter Aniline. Das Verhalten und die Aehnlichkeit mit noch zu besprechenden Körpern, deren Constitution feststeht, lassen kaum einen Zweifel, dass in dem gelbrothen Bromirungsproducte ein *Perbromid* vorliegt.

Aehnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn man in dem eben gegebenen Beispiele die Bromwasserstoffsäure durch Salzsäure ersetzt.

Ändert man den Versuch in der Weise ab, dass man nur die Hälfte der concentrirten Säure verwendet und dasselbe Volumen Eisessig zusetzt, so verschwindet mit fortschreitendem Bromzusatz der Krystallbrei des Anilinbromhydrates und man erhält eine klare, rothe Lösung. Dieselbe bleibt aber nur kurze Zeit bestehen; es tritt nach und nach Entfärbung ein und schwer lösliche Salze *substituierter Aniline* scheiden sich aus. In der rothen Lösung muss man das Vorhandensein eines leichtlöslichen Zwischenproductes, wahrscheinlich des oben beschriebenen Perbromids, annehmen.

Aehnlich wie beim Anilin liegen die Verhältnisse auch beim *p-Bromanilin* und der *o-p-dibromirten Base*. Erst beim *Tribromanilin* gelang es, ein beständiges Perbromid zu fassen.

2) *Perbromid* $C_6H_2Br_3.NH_2.HBr.Br_2$.^{2,4,6} 4 g Tribromanilin wurden in einem Gemisch aus 20 ccm Eisessig und 3 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure fein vertheilt und mit circa 2 ccm Brom versetzt. Nach kurzer Zeit tritt klare Lösung ein und bald darauf scheiden sich lange, derbe, granatrothe Prismen aus, die bei 105° unter Bromabgabe schmelzen, dann wieder fest werden und sich gegen 205° zersetzen. An der Luft ist der Körper nur kurze Zeit beständig; er spaltet allmählich

Brom ab und es hinterbleibt *bromwasserstoffsaur*es Anilin. Auch beim Behandeln mit Lösungsmitteln wie Chloroform, Benzol, Alkohol erleidet er dieselbe Zersetzung, ebenso beim Versetzen mit Wasser; hierbei bilden sich aber nebenher säureunlösliche, harzige Producte.

I. 0,2070 g gaben 0,4008 AgBr.

II. 0,2565 g entsprachen 8,7 cem $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat⁵²⁾.

	Berechnet für $C_6H_5NBr_3$	Gefunden	
		I.	II.
Br	84,04	82,40	—
Br'	28,02	—	27,15

Bromirungsproducte des *o*-Toluidins.

I. Substitutionsproducte.

Die Bromirung des *o*-Toluidins wurde unter gleichen Bedingungen wie beim Anilin vorgenommen. Die Reaction verlief in allen Fällen ähnlich wie dort. Die Trennung des sich bildenden *Mono*- und *Tribromtoluidins* kann man in der Weise erreichen, dass man das durch Wasser und Ammoniak gefällte Reactionsproduct mit der dem angewandten *Toluidin* äquivalenten Menge stark verdünnter Salzsäure (1 : 15) auskocht, die Flüssigkeit mehrere Stunden kalt stehen lässt und dann filtrirt. Der Rückstand ist fast reines *3,5-Dibrom-2-toluidin*⁵³⁾; im Filtrat befindet sich das *5-Monobromderivat*, das auf Zusatz von Natriumacetat ausfällt. Um es von beigemischten Spuren des Dibromproductes vollkommen zu befreien, löst man es nochmals

⁵²⁾ Zur Bestimmung des *activen Broms* in den *Perbromiden* gab ich diese zu einer concentrirten wässrigen Jodkaliumlösung, der etwas Natriumacetat zugesetzt war und die mit der circa 20fachen Menge Chloroform überschichtet wurde. Das ausgeschiedene Jod wurde sofort mit Thiosulfat titrirt.

In den *Analysen* bezeichne ich das *active Brom* mit Br'.

⁵³⁾ Bei den Homologen des Anilins und den sich davon ableitenden secundären und tertiären Basen ist die Stellung der Substituenten durch Zahlen bezeichnet, die sich auf die Seitenkette = 1 beziehen.

in der seinem Gewichte entsprechenden molekularen Menge verdünnter Salzsäure, filtrirt von ungelösten Theilen ab und fällt mit Ammoniak.

21,4 g *o*-Toluidin, in Eisessiglösung mit 32 g Brom versetzt, gaben 15 g *Monobrom*- und 14 g *Dibrom-o-toluidin*.

Bromirt man das saure schwefelsaure Salz, so erhält man unter sonst gleichen Bedingungen 23,5 g *Monobrom*- und 8 g *Dibrom-o-toluidin*.

Giebt man in dem ersten Beispiele die doppelte Menge Brom hinzu, so wird die zweite Hälfte des Halogens, auch beim Erwärmen, nur ausserordentlich langsam aufgenommen. Will man die Reaction beschleunigen, so darf man nicht, wie das in anderen Fällen von Vortheil ist, Wasser zusetzen, da hierbei ein grosser Theil des Reactionsproductes verharzt. Dagegen kann man durch Zugabe von gepulvertem, wasserfreiem Natriumacetat bis zur Entfärbung eine glatte Substitution erzielen; man erhält das 3,5-Dibrom-2-toluidin so in reinem Zustande und in fast quantitativer Ausbeute.

II. Perbromide.

Die Bildung von *Perhaloïden* des *o*-Toluidins kann man, in ganz derselben Weise wie beim Anilin, bei der Bromirung in den Lösungen concentrirter Halogenwasserstoffsäuren beobachten. Wenn auch die Bromadditionsproducte hier anscheinend etwas beständiger sind wie beim Anilin, so konnte doch erst das Derivat des *Dibrom-o-toluidins* in analysenfähigem Zustande erhalten werden.

Perbromid $\overset{1}{\text{CH}_3}.\overset{3,5}{\text{C}_6\text{H}_2}\overset{2}{\text{Br}_2}.\text{NH}_2.\text{HBr}$. Aus *Dibrom-o-toluidinbromhydrat* mit überschüssigem Brom in Eisessiglösung. Dunkelrothe, wohlausgebildete, lange Prismen, die bei circa 120° unter Dunkelfärbung Brom verlieren und bei 240° unter Gasentwicklung schmelzen.

I. 0,1980 g gaben 0,3726 AgBr.

II. 0,3495 g entsprachen 13,7 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_7H_8NBr_5$	I.	II.
Br	79,03	80,08	—
Br'	31,62	—	31,37

An der Luft verliert das Perbromid das angelagerte Brom und es hinterbleibt *Dibromtoluidinbromhydrat*. Auf Zusatz von Wasser bilden sich harzige, zum Theil säureunlösliche Producte.

Bromirungsproducte des *p*-Toluidins.

I. Substitutionsproducte.

Im Gegensatz zum *Anilin* und *o*-Toluidin tritt beim *p*-Toluidin der Unterschied zwischen der Bromirung der freien Basen und dem schwefelsauren oder halogenwasserstoffsäuren Salz in den Mengenverhältnissen der Reactionsproducte nur wenig deutlich hervor.

21,4 g *p*-Toluidin, unter gleichen Bedingungen wie beim *Anilin*, mit 32 g Brom in Eisessiglösung versetzt, gaben 21 g *3,5-Dibrom-4-toluidin* und nur geringe Mengen des *Monobromderivates*.

Die entsprechende Menge des sauren schwefelsauren Salzes gab unter ähnlichen Bedingungen 19,5 g *Dibrom-p-toluidin* und 2,6 g *Monobrom-p-toluidin*.

Verdoppelt man in dem ersten Beispiele die Menge des Broms, so wird die zweite Hälfte desselben, wie beim *o*-Toluidin, nur sehr langsam verbraucht. Im Gegensatze zum *o*-Toluidin kann man hier aber durch vorsichtigen Wasserzusatz die Substitution rasch zu Ende führen, ohne dass Verharzung eintritt. Das *3,5-Dibrom-4-toluidin* entsteht so in vorzüglicher Ausbeute; es schmilzt bei 79° (im Beilstein ist der Schmelzpunkt bei 73° angegeben).

II. Perbromide.

Perbromid $\overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3,5}{C_6H_2Br_2} \cdot \overset{4}{NH_2} \cdot HBr \cdot Br_2$. Es entsteht, wenn man das in Eisessig suspendirte *Bromhydrat* des *Dibromtoluidins* mit überschüssigem Brom versetzt oder auch direct aus dem

Monobrom-p-toluidin mit der drei- bis vierfachen Menge des theoretisch nothwendigen Broms. Das Perbromid krytallisirt in Form langgestreckter Tafeln, die intensiv braunroth gefärbt sind. An der Luft giebt es das addirte Brom wieder ab, ebenso beim Erwärmen mit Lösungsmitteln, wie Eisessig, Chloroform oder dergleichen. Im Röhrchen erhitzt, verliert es von circa 110° ab Brom, färbt sich dunkel und schmilzt bei raschem Erhitzen unter heftiger Gasentwicklung gegen 225°.

0,3578 g entsprachen 14,3 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfat.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_8NBr_5$	
Br	31,62	31,96

Bromirungsproducte des as. m-Xylidins.

I. Substitutionsproducte.

Die Bromirung des freien *Xylidins* wie der *schwefelsauren* Salze, in Eisessiglösung mit der äquimolekularen Menge des Halogens, führt, wie bekannt, ausschliesslich zum *5-Brom-1,3,4-xylidin* ($CH_3 = 1$) vom Schmelzp. 47°.

Diacetyl-5-brom-1,3,4-xylidin entsteht bei dreistündigem Kochen der freien Base mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid. Aus verdünntem Methylalkohol krystallisirt die Verbindung in prachtvollen, centimeterlangen, vierseitigen Säulen, die bei 59° schmelzen.

0,1406 gaben 0,0918 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{14}BrNO_2$	
Br	28,15	27,79

Bei kurzem Kochen mit wässrigem Alkali wird eine Acetylgruppe abgespalten und man erhält die *Monoacetverbindung* vom Schmelzp. 196°.

Lässt man Brom auf die Lösung des *Xylidins* in *concentrirter Schwefelsäure* einwirken, dann entsteht hauptsächlich das *6-Brom-1,3,4-xylidin*.

24 g *as-m-Xylidin* werden in 150 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit 32 g Brom versetzt und auf dem Wasserbade

gelinde erwärmt. Sobald die rasch beginnende Bromwasserstoffentwicklung nachgelassen hat und das freie Brom fast ganz verschwunden ist, lässt man erkalten und giesst dann auf circa 400 g Eis. Das sich ausscheidende schwefelsaure Salz saugt man ab, setzt die Base mit Ammoniak in Freiheit und krystallisiert sie zuerst aus Methylalkohol und dann aus Benzin um. Man erhält so zu Büscheln vereinigte, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 99° . Hierin und in allen übrigen Eigenschaften stimmt das Bromproduct vollkommen mit dem schon bekannten, aus *Acetyliden* erhaltenen *6-Brom-1,3,4-xylidin* überein. Ausbeute 27 g = 62 pC. der Theorie.

Diacetyl-6-brom-1,3,4-xylidin wurde durch dreistündiges Kochen des *Bromxylidins* mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid erhalten und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol gereinigt. Schiefwinklige Tafeln vom Schmelzpunkt 70° .

0,1408 g gaben 0,0950 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{14}BrNO_2$	
Br	28,15	28,71

Beim Kochen mit verdünntem wässrigen Alkali bildet sich rasch die *Monoacetylverbindung* vom Schmelzp. 169° .

5,6-Dibrom-1,3,4-xylidin. Diese noch nicht beschriebene Verbindung erhält man leicht aus dem *6-Brom-1,3,4-xylidin* mit der für den Eintritt von einem Bromatom berechneten Menge Halogen. Das Brom wird glatt aufgenommen. Der sich ausscheidende Krystallbrei ist fast reines *bromwasserstoffsäures 5,6-Dibrom-1,3,4-xylidin*. Die freie Base krystallisiert aus Petroläther in langen, flachen Nadeln, die bei 40° schmelzen. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie sehr leicht löslich.

I. 0,1612 g gaben 0,2034 CO_2 und 0,0449 H_2O .

II. 0,1712 g „ 0,2303 AgBr.

III. 0,2456 g „ 11,40 ccm Stickgas bei $11,9^{\circ}$ und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_9NBr_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	34,41	34,41	—	—
H	3,25	3,12	—	—
N	5,03	—	5,38	—
Br	57,32	—	—	57,25

Dieselbe Dibromverbindung entsteht auch, nur viel weniger glatt, aus dem 5-Bromxyloidin.

Die Acetylverbindung des Dibromxyloidins wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen. In Alkohol und Essig ist sie leicht löslich, in Benzol schwerer, in Benzin sehr schwer. Aus Benzol krystallisirt sie in feinen Nadeln, die bei 192° schmelzen.

0,1736 g gaben 0,2022 AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}Br_2NO$	Gefunden
Br	49,81	49,57

Diacetyl-5,6-dibrom-1,3,4-xyloidin. Durch dreistündiges Erhitzen mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid dargestellt. In Alkohol, in dem sich die Diacetylverbindung ziemlich schwer löst, krystallisirt sie in grossen, wohlausgebildeten Prismen, die bei 183° schmelzen.

0,1442 g gaben 0,1495 AgBr.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}Br_2NO_2$	Gefunden
Br	44,05	44,12

Kurzes Kochen mit verdünntem Alkali führt zur Monoacetylverbindung vom Schmelzp. 192° .

II. Perbromide.

1) Perbromid $(CH_3)_2C^1C_6H_3.NH_2^4.HBr.Br_2$ (?). Das as. m-Xyloidin giebt bei der Bromirung in concentrirter Bromwasserstoffsäurelösung ein Perbromid, das, im Vergleich mit dem entsprechenden Anilin- und Toluidinderivate, recht beständig ist. Wie ich schon im allgemeinen Theile hervorhob, haben

E. Fischer und Windaus⁵⁴⁾ diese Verbindung schon in Händen gehabt und sie als ein *Stickstoffbromid*: $C_6H_3(CH_3)_2.NHBr.HBr$, angesprochen. Ihre Angaben betreffs Darstellung und Verhalten des Körpers kann ich im Allgemeinen bestätigen. Hinzufügen möchte ich, dass man das Bromid wohlkrystallirt in Form langer, verfilzter Nadeln erhält, wenn man z. B. 3 g *as. m-Xylidin* in 9 ccm mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig, dem ebensoviel reiner Eisessig zugesetzt wird, aufnimmt und hierzu unter Kühlung eine kalte Lösung von 4 g Brom in 5 ccm Eisessig giebt. Beim Animpfen mit einem fertigen Krystall beginnt alsbald die Krystallisation.

Beim Lösen in Eisessig wandelt sich der gelbe Körper rasch in das *Monobromxylidin* (47°) um, mit Bisulfit und Aceton wird das *as. m-Xylidin* regenerirt. Auf Zusatz von Wasser färbt sich die Verbindung blauschwarz, und neben säureunlöslichen Harzen beobachtet man *Bromxylidin*. Lässt man das zwischen Filterpapier gut abgepresste Bromid an der Luft oder im Exsiccator trocknen, so verliert es Brom, und es hinterbleibt das *Xylidinbromhydrat*, das durch Ueberführung in die *Acetverbindung* (Schmelzp. 129°) als solches identificirt wurde. Mit der Auffassung der gelben Verbindung als *Stickstoffbromid* lässt sich dies Verhalten nicht vereinen, wohingegen bei einem *Bromadditionsproducte* die Reaction durchaus verständlich ist. Wegen der Zersetzlichkeit in trockenem Zustande erhält man bei der Analyse keine zuverlässigen Zahlen, die einen Rückschluss auf die Zusammensetzung erlaubten. Doch dürfte, nach Bildungsweise und Verhalten und bei der Analogie mit dem gleich zu besprechenden *Perbromid* des *Bromxylidins*, kein Zweifel sein, dass hier ein *Perhaloïd* von der oben gegebenen Formel vorliegt.

Ersetzt man in dem eben beschriebenen Beispiele die Bromwasserstoffsäure durch Salzsäure, so erhält man ein *Perbromid* von ähnlichen Eigenschaften, dem wohl die Formel

⁵⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1971 (1900).

$C_6H_3.(CH_3)_2.NH_2.HCl.Br_2$ zukommt. Es ist unbeständiger wie das Derivat des Bromhydrats.

2) *Perbromid* $(CH_3)_{1.3}^2:C_6H_2Br.NH_4.HBr.Br_2$. Man erhält dieses Perbromid sowohl aus as. *m-Xylidin*, mit der für die Einwirkung von zwei Mol. berechneten Menge Brom oder aus molekularen Mengen des Halogens und *Bromxyldinbromhydrat* in Eisessiglösung. Es bildet schieferförmig über einander gelagerte Tafeln, die bei 134^0 unter Zersetzung schmelzen.

Mit Wasser färbt sich das Perbromid schwarz unter Bildung schmieriger, säureunlöslicher Producte. An der Luft verliert es Brom unter Bildung des *Xylidinbromhydrats*.

I. 0,1798 g gaben 0,3044 AgBr.

II. 0,7566 g entsprachen 33,95 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiesulfat.

	Berechnet für $C_8H_{11}NBr_4$	Gefunden	
		I.	II.
Br	72,57	72,05	—
Br'	36,29	—	35,88

Bromirung der Monoacetylverbindung primärer Amine.

Die bei der Bromirung der *Acylaniline* geltenden Gesetzmässigkeiten habe ich im allgemeinen Theile erörtert und habe dort auch auf die wesentlichen Unterschiede gegenüber dem Verhalten der freien Basen zu Brom hingewiesen. Ich will hier nur kurz einige Beobachtungen anführen, die im Verlaufe der Untersuchung gemacht wurden und die in der Literatur nicht verzeichnet sind.

Bei der Bromirung des *Acetanilids* in Eisessiglösung mit der äquimolekularen Menge Brom geht die Substitution nur sehr langsam von statten und es scheidet sich nach einiger Zeit ein gelbrother Körper aus, der sich als das schon durch Wheeler⁵⁵⁾ bekannt gewordene *Perbromid* $(Br.C_6H_4.NHC_2H_5O)_2.HBr.Br_2$ erwies. Aus Eisessig krystallisirt das *Perhaloid* in grossen, schiefwinkligen Tafeln, die bei 130^0 sintern und bei 135^0 unter Zersetzung schmelzen.

⁵⁵⁾ Americ. chem. Journ. **19**, 672—682.

I. 0,1688 g gaben 0,2350 AgBr.

II. 0,3478 g entsprachen 10,55 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}N_2O_2Br_5$	Gefunden	
		I.	II.
Br	59,75	59,25	—
Br'	23,89	—	23,89

Wird in dem eben besprochenen Beispiele der Eisessig mit Wasser verdünnt, so findet, wie bekannt, glatt Substitution statt unter Bildung des *p*-Bromacetanilids. Die Einführung eines zweiten Bromatoms in den Kern verursacht schon grössere Schwierigkeiten. Sie gelingt aber auch, wenn man in sehr verdünnter Eisessiglösung bromirt und dafür sorgt, dass der sich bildende Bromwasserstoff sofort entfernt wird, was am besten durch Zusatz von Natriumacetat geschieht. Die Reaction bedarf dann nur der Zeit, sie verläuft aber im übrigen glatt. Tribromacetanilid endlich kann auf dem Wege nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten werden. Bei dreitägiger Einwirkung von überschüssigem Brom auf das Dibromacetanilid betrug die Ausbeute an der Tribromverbindung kaum 15 pC. der theoretisch möglichen ⁵⁶⁾.

Die in der Literatur sich findenden Angaben über die Bromirung des 1,3,4-Acetylids ⁵⁷⁾ ($NH_2 = 4$) lassen nur die Bildung der an Stelle 6 bromierten Verbindung erkennen. In Wirklichkeit bildet sich auch gleichzeitig das 5-Brom- und das 2-Bromacetylid. Das Gemisch trennt man durch sorgfältigste fractionirte Krystallisation aus Methylalkohol, Benzol und aus Ligroin. Aus 16,4 g Acetylid erhielt ich so:

13 g 6-Brom-1,3,4-acetylid, Schmelzp. 169°,
 5 g 5-Brom-1,3,4-acetylid, Schmelzp. 196°,
 $1\frac{1}{2}$ g 3-Brom-1,3,4-acetylid. Schmelzp. 151°.

und daraus die freien Basen:

⁵⁶⁾ Vergl. auch Chattaway u. Orton: Bromirung des symm. Diphenylharnstoffs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1078 (1901).

⁵⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 225 (1870); **33**, 1971 (1900); **34**, 2252 (1901).

6-Brom-1,3,4-xyloidin, Schmelzp. 99°,

5-Brom-1,3,4-xyloidin, Schmelzp. 47°,

3-Brom-1,3,4-xyloidin, Schmelzp. 49°.

B. Einwirkung von Brom auf secundäre Amine.

Wir haben gesehen, dass bei der Bromirung *primärer Amine*, auch bei Verwendung unzureichender Mengen Brom, gleichzeitig *Mono-, Di- und Trisubstitutionsproducte* entstehen, soweit die beiden orthoständigen und das paraständige Wasserstoffatom zur Amidogruppe noch nicht besetzt sind. Bei den *secundären Basen* wird hingegen unter gleichen Verhältnissen nur die Para- und eine Orthostellung durch das Halogen eingenommen und das zweite orthoständige Wasserstoffatom wird erst substituiert, wenn man mehr Halogen anwendet, wie sich für den Eintritt von zwei Bromatomen berechnet.

Sind nur noch zwei der bei der Substitution bevorzugten Plätze frei, gleichgültig welche, so werden bei der Einwirkung molekularer Mengen Brom und primärer Basen auf einander *mono- und dibromirte* Derivate gebildet, bei den entsprechenden *secundären Verbindungen* hingegen entstehen nur *monosubstituierte* Producte und zwar wird, wenn die Parastellung frei ist, ausschliesslich diese besetzt.

Bromirungsproducte des Methylanilins.

I. Substitutionsproducte.

Ueber die Bromirung des *Methylanilins* liegen nur wenige Angaben vor und nur das *p-Bromderivat* ist bisher bekannt geworden; es entsteht neben dem *o,p-Dibrommethylanilin* bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen Brom auf *Methylanilin*.

21,4 g *Methylanilin*, die in 60 ccm Eisessig gelöst sind, versetzt man allmählich, unter Kühlung, mit 32 g Brom, das mit 10 ccm Eisessig verdünnt ist. Das Brom wird rasch aufgenommen. Nach kurzem Stehen giebt man 1 Liter Wasser zu,

worauf sich ein bald krystallinisch erstarrendes Oel ausscheidet. Man lässt nun 24 Stunden stehen und saugt dann den Krystallbrei scharf ab. Der Rückstand ist reines *o,p-Dibrommethylanilin*; aus dem Filtrat wird durch Zusatz von 23 ccm 33 procentigem Ammoniak oder auch durch Natriumacetat das *Monobrommethylanilin* als Oel gefällt, während das unveränderte *Methylanilin* als essigsames Salz in Lösung bleibt. Ausbeute: 11 g *Dibrom-* und 19 g *Monobrommethylanilin*.

Das Monobromderivat ist so direct rein; es siedet unter 14 mm Druck bei 137—138°.

Zur Darstellung des *Monobrommethylanilins* empfiehlt sich auch der Weg über die Acetylverbindung des *Methylanilins*, die sich bei der Bromirung dem *Acetanilid* analog verhält.

Der Einfluss starker Säuren auf die Mengenverhältnisse der entstehenden Bromproducte, der beim Anilin, wie wir gesehen haben, bedeutend ist, kommt beim Methylanilin wenig deutlich zum Ausdruck. Es findet eine nur geringe Verschiebung zu Gunsten des Monobromderivates statt.

o,p-Dibrommethylanilin. Versetzt man eine Lösung von 21,4 g *Methylanilin* in 100 ccm Eisessig nach und nach mit 64 g Brom, so verschwindet die erste Hälfte des Broms rasch. Die zweite Hälfte hingegen wird nur sehr langsam aufgenommen und die Flüssigkeit bleibt dann rothbraun gefärbt. Giebt man nun zur Lösung viel Wasser, so scheidet sich ein braunschwarz gefärbtes Oel aus, das zum Theil aus *Dibrommethylanilin* besteht, das sich daraus aber nur schwer rein gewinnen lässt. Geht man bei dem Wasserzusatz aber vorsichtig zu Werke, giebt nur ganz geringe Mengen zu und lässt jedes Mal einige Zeit stehen, so wird die Lösung nach und nach farblos, und wenn man jetzt mit circa 1½ Liter Wasser versetzt, so erhält man ein bald erstarrendes, kaum gefärbtes Oel, in dem das *Dibrommethylanilin* in vorzüglicher Reinheit vorliegt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das *Dibrommethylanilin* ist in Benzin, Benzol, Aceton und Aether leicht löslich. Auch in siedendem Methyl- und Aethyl-

alkohol löst es sich leicht, krystallisirt daraus aber beim Erkalten in schneeweissen Blättchen, die bei 48° schmelzen.

I. 0,1482 g gaben 0,1699 CO_2 und 0,0402 H_2O .

II. 0,1929 g „ 0,2737 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{NBr}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	31,70	31,27	—
H	2,66	3,03	—
Br	60,35	—	60,39

Die *Dibromverbindung* lässt sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren. Sie bildet ein wohlcharakterisirtes bromwasserstoffsaureres und salzsaures Salz, die beide in warmem Eisessig leicht löslich sind und durch Wasser zerlegt werden. Von beiden Salzen leiten sich gut krystallisirende Perhaloide ab.

o,o,p-Tribrommethylanilin. Wenn man bei der für die Darstellung des *Dibrommethylanilins* gegebenen Vorschrift die Menge des Broms auf 96 g erhöht, so erhält man eine tief braunrothe Lösung, aus der sich, nach längerem Stehen, mit concentrirter Bromwasserstoffsäure ein *Perbromid* des *Dibrommethylanilins* fällen lässt und die selbst bei Wasserbadtemperatur, auch nach Tagen, nicht entfärbt wird. Giebt man zu der Lösung auf einmal viel Wasser, so scheidet sich wieder ein schwarzes Oel ab, aus dem sich die entstandenen Substitutionsproducte nur schwer herausreinigen lassen. Setzt man aber nur wenig Wasser zu der braunrothen Flüssigkeit und lässt sie dann mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird sie allmählich farblos und es scheiden sich dabei glänzende, derbe Krystalle aus, die reines *bromwasserstoffsaureres Tribrommethylanilin* vorstellen. Ist die Krystallisation beendet, dann saugt man ab und versetzt den Rückstand mit Ammoniak. Das sich ausscheidende Oel erstarrt bald zu einem Krystallkuchen. Aus dem Filtrate des bromwasserstoffsaureren Salzes fällt Ammoniak noch eine geringe Menge weniger reines *Tribrommethylanilin*. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretisch möglichen.

Tribrommethylanilin ist in Methylalkohol, Aethylalkohol und in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur nur mässig löslich, in Benzol, Benzin, Aether und Aceton dagegen sehr leicht löslich. Aus Methylalkohol krystallisirt es in langen, derben Nadeln, die bei 39° schmelzen.

I. 0,1612 g gaben 0,1452 CO_2 und 0,0330 H_2O .

II. 0,2116 g „ 7,8 ccm Stickgas bei 12° und 755 mm Druck.

III. 0,2065 g „ 0,3397 gBr.

Berechnet für		Gefunden		
$\text{C}_7\text{H}_6\text{NBr}_3$		I.	II.	III.
C	24,42	24,56	—	—
H	1,76	2,30	—	—
N	4,08	—	4,34	—
Br	69,80	—	—	70,00

Im Gegensatz zum *Mono-* und *Dibrommethylanilin* lässt sich das Tribromderivat bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliren und geht dann bei 310° über⁵⁸⁾. Es zeichnet sich durch ein in Eisessig und verdünnten Halogenwasserstoffsäuren sehr schwer lösliches *salzsaures* und *bromwasserstoffsäures Salz* aus, die sich darum vorzüglich zur Abscheidung des *Tribrommethylanilins* eignen.

Das *Platindoppelsalz*, in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Salzsäure dargestellt, krystallisirt in derben, orangegelben, sechseckigen Tafeln, die sich bei 232° unter Gasentwicklung zersetzen.

0,2093 g gaben 0,0366 Pt.

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Br}_6\text{Cl}_6\text{Pt}$		
Pt	17,75	17,49

Die *Acetylverbindung* entsteht bei circa vierstündigem Kochen der freien Base mit der fünffachen Menge Essigsäure-

⁵⁸⁾ Im weiteren Verlaufe der Untersuchung zeigte es sich, dass ganz allgemein nur solche halogensubstituirten secundären Amine unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliren, bei denen die Orthostellungen und die Parastellung zum Stickstoff besetzt sind.

anhydrid. Aus verdünntem Methylalkohol krystallisirt sie in derben Tafelchen, die bei 101° schmelzen.

0,1456 g gaben 0,2112 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_8NOBr_3$	
Br	62,14	61,73

II. Perbromide.

1) *Perbromid* $[C_6H_5Br_2 \cdot NHCH_3 \cdot HBr]_2 \cdot Br_2$. Zu einer Mischung von 15 ccm Eisessig und 5 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure giebt man, unter Kühlung, 2,65 g *o,p-Dibrommethylanilin* und setzt dann auf einmal 1,6 g Brom hinzu. Aus der tiefrothen Lösung krystallisirt dann das Bromid in Form regelmässiger, anscheinend trikliner Säulen von gelbrother Farbe, die rasch erhitzt bei 125° unter Zersetzung schmelzen.

Man erhält das Perbromid auch durch Zusatz concentrirter wässriger Bromwasserstoffsäure zu der rothbraunen Lösung, die entsteht, wenn man eine Eisessiglösung des *Monobrommethylanilins* mit der für den Eintritt von zwei Halogenatomen berechneten Menge Brom versetzt.

Aus Eisessig, dem etwas concentrirte wässrige Bromwasserstoffsäure zugesetzt wird, lässt sich das Perbromid umkrystallisiren; in Chloroform ist es leicht, in Aether schwer löslich.

I. 0,1890 g gaben 0,3330 AgBr.

II. 0,2956 g entsprachen 7,00 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für	Gefunden	
	$(C_7H_6NBr_2)_2Br_2$	I.	II.
Br	75,08	74,98	—
Br'	18,77	—	18,93

Das Perbromid ist an der Luft ziemlich beständig und es bedarf mehrerer Stunden, bis es alles Brom verliert, unter Hinterlassung von *Dibrommonomethylanilimbromhydrat*.

Lässt man eine Eisessiglösung des Bromids mit wenig Wasser über Nacht stehen, so scheiden sich Krystalle von *Tri-brommethylanilimbromhydrat* aus.

2) *Perbromid* $(C_6H_3Br_2 \cdot NHCH_3 \cdot HCl)_2 \cdot Br_2$. Dieses *Perhaloid* wird in ähnlicher Weise wie das Derivat des Bromhydrats gewonnen, wenn man die *Bromwasserstoffsäure* durch *Salzsäure* ersetzt. Es krystallisirt aus Eisessig, dem man etwas concentrirte Salzsäure zusetzt, in derben Prismen, die bei circa 100^0 farblos werden und bei 190^0 unter Gasentwicklung schmelzen.

I. 0,1776 g gaben 0,3272 AgBr + AgCl.

II. 0,2502 g entsprachen 6,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für $(C_7H_8NBr_2Cl)_2Br_2$	Gefunden	
		I.	II.
Br	62,89	62,89	—
Cl	9,29	9,02	—
Br'	20,96	—	20,77

Beim Liegen an der Luft verliert das Perbromid Brom und es hinterbleibt das *Dibrommethylanilinchlorhydrat*. Im Uebrigen verhält es sich ebenso wie das Bromid des Bromhydrats.

3) *Perbromid* $C_6H_2Br_3 \cdot NHCH_3 \cdot HBr \cdot Br_2$. ^{2,4,6 1} 3,44 g *Tribrommethylanilinbromhydrat* werden in 15 ccm Eisessig fein vertheilt und circa 4 g Brom zugegeben. Erwärmt man gelinde, so erhält man eine rothbraune Lösung, aus der beim Erkalten braunrothe, flache Nadeln auskrystallisiren, die bei circa 160^0 unter Zersetzung schmelzen. Das Perbromid ist in Eisessig und Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich.

0,1520 g gaben 0,2926 AgBr.

	Berechnet für $C_7H_7NBr_5$	Gefunden
Br	82,01	81,92

Dasselbe Perbromid entsteht auch, wenn man eine Eisessiglösung des *Monomethylanilins* mit einem grossen Ueberschuss von Brom mehrere Tage stehen lässt. In trockenem Zustande verliert das Perbromid ziemlich rasch das angelagerte Brom und es bleibt das *Tribrommethylanilinbromhydrat* zurück. Auf Zusatz von Wasser zur Eisessiglösung des Perbromids tritt

langsam (rascher beim Erwärmen) Entfärbung ein und aus der Lösung krystallisiert *Tribromanilin*.

4) *Perbromid* $C_6H_2Br_3 \cdot NHCH_3 \cdot HCl \cdot Br_2$. Aus dem *salzsauren Tribrommethylanilin* mit etwas mehr wie der berechneten Menge Brom in Eisessiglösung, in die man vorher etwas Salzsäure einleitet. Nach längerem Stehen (beim Animpfen mit einem fertigen Krystall sofort) scheiden sich grosse, schiefwinklige Tafeln von gelbrother Farbe aus, die bei 150° unter Zersetzung schmelzen.

0,1998 g gaben 0,3976 AgBr + AgCl.

0,2990 g entsprachen 10,60 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für $C_7H_7NBr_5Cl$	Gefunden
Br	73,98	73,47
Cl	6,56	6,51
Br'	29,59	28,33

Durch Bromabgabe, beim Liegen an der Luft, wird aus dem Bromid das *salzsaure Tribrommethylanilin* zurückerhalten, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig wohlausgebildete Prismen bildet, die sich gegen 190° zersetzen.

0,1318 g gaben 0,2470 AgCl + AgBr.

	Berechnet für $C_7H_7NBr_3Cl$	Gefunden
Br	63,07	63,58
Cl	9,32	9,57

Die Thatsache, dass man aus dem Perbromid das *Chlorhydrat* zurückerhält, ist insofern von Bedeutung, als sie uns zeigt, dass eine Umlagerung von $-HCl \cdot Br_2$ in $-HBr \cdot BrCl$ nicht stattfindet; hieraus ergibt sich die Möglichkeit der Existenz isomerer Perhaloide, denen verschiedene Salze derselben Base zu Grunde liegen.

Gegen Wasser verhält sich das *Dibromid* wie die vorher beschriebenen Verbindungen, es spaltet Halogenalkyl ab und es entsteht *Tribromanilin*.

Bromirungsproducte des Methyl-o-toluidins.*I. Substitutionsproducte.*

1) *5-Brom-methyl-2-toluidin*. Man löst *Methyltoluidin* in drei Theilen Eisessig und setzt unter Kühlung allmählich die für den Eintritt von einem Halogenatom berechnete Menge Brom zu.

Beim Verdünnen mit Wasser fällt das *Brommethyl-o-toluidin* aus, dessen Menge man durch Abstumpfen des grössten Theils der Essigsäure mit Ammoniak noch vermehrt. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich das *Monobrom-derivat* unter Bildung blauer Farbstoffe. Im Vacuum, unter 25 mm Druck, geht es bei 165° über.

I. 0,2182 g gaben 0,3850 CO_2 und 0,1045 H_2O .

II. 0,1531 g „ 0,1437 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NBr}$	I.	II.
C	48,00	48,12	—
N	5,04	5,36	—
Br	39,98	—	39,93

Das *Brommethyltoluidin* bildet gut krystallisirende, in heissem Eisessig leicht lösliche *Halogenhydrate*.

2) *3,5-Dibrom-methyl-2-toluidin* ($\text{CH}_3 = 1$). 12,1 g *Methyl-o-toluidin* werden in 60 ccm Eisessig gelöst und 32 g Brom nach und nach hinzugefügt. Es scheidet sich alsbald ein Perbromid des *5-Brommethyl-2-toluidins* aus. Erwärmt man das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade, so geht das Perbromid wieder in Lösung; die tiefroth gefärbte Flüssigkeit wird allmählich farblos und gleichzeitig scheidet sich das Bromhydrat des *Dibrom-methyl-o-toluidins* aus. Die Ausbeute kommt der theoretisch berechneten nahe. Mit Ammoniak entsteht die freie Base, ein bei 0° noch nicht erstarrendes Oel, das unter 50 mm Druck bei 187° siedet.

0,1472 g gaben 0,1974 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NBr}_2$	
Br	57,32	57,07

Das *Dibrom-o-toluidin* ist durch ein in Eisessig sehr schwer lösliches *chlorwasserstoffs*saures und *bromwasserstoffs*saures Salz ausgezeichnet. Das Bromhydrat färbt sich bei 180° dunkel und schmilzt bei 220° unter Zersetzung.

II. Perbromide.

1) *Perbromid* $C_6H_3BrCH_3 \cdot NHCH_3 \cdot HBr \cdot Br_2$. Aus molekularen Mengen *Methyl-o-toluidin* und 3 Molgew. Brom in Eisessiglösung. Das Perbromid scheidet sich in Form flacher, tiefrother Prismen ab, die sich bei 105° zersetzen. In heissem Eisessig oder Chloroform löst es sich leicht und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Erwärmt man es längere Zeit mit diesen Lösungsmitteln, so wandelt es sich in das *Dibrom-o-toluidin* um, das sich als Bromhydrat abscheidet.

I. 0,2180 g gaben 0,3684 AgBr.

II. 0,4908 g entsprachen 21,8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für $C_8H_{11}Br_4N$	Gefunden	
		I.	II
Br	72,53	71,91	—
Br'	36,26	—	35,52

Das Dibromid verliert in trockenem Zustande das angelagerte Brom und hinterlässt das *bromwasserstoffs*saure *Brommethyl-toluidin*.

2) *Perbromid* $C_6H_2Br_2CH_3 \cdot NHCH_3 \cdot HBr \cdot Br_2$. Das Bromid erhält man aus *5-Brommethyl-2-toluidin* mit der für die Einwirkung von 2 Molekülen berechneten Menge Brom, oder aus äquimolekularen Mengen *Dibrommethyl-o-toluidinbromhydrat* und Brom in Eisessiglösung.

Kurze, derbe Prismen, die bei 142° zu einer tiefrothen Flüssigkeit schmelzen. In kaltem Eisessig oder Chloroform löst sich das Bromid schwer, leicht beim Erwärmen. Direct mit Wasser behandelt wandelt es sich in eine schwarze, schmierige Masse um. Versetzt man die Eisessiglösung des Perhaloids aber vorsichtig mit ganz wenig Wasser, so hellt

sich die Farbe nach und nach auf, und aus dem bräunlich gefärbten Reactionsproducte, das auf Zusatz von Wasser fällt, kann man das *3,5-Dibrom-2-toluidin* isolieren.

0,3583 g entsprachen 14,00 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_9NBr_5$	
Br'	30,77	31,20

An der Luft giebt das Bromid rasch Brom ab und das *Dibrommethyl-o-toluidinbromhydrat* bleibt zurück.

Bromirungsproducte des Monoäthylanilins.

I. Substitutionsproducte.

1) Das *p-Brommethylanilin* ist bereits von A. W. Hofmann⁵⁹⁾ aus *p-Bromanilin* mit *Bromäthyl* gewonnen worden.

Einfacher erhält man es durch *Bromirung* des *Aethylanilins*, unter Einhaltung der für die Darstellung des *p-Brommethylanilins* vorgeschriebenen Bedingungen. Auch die Trennung von gleichzeitig entstehendem *o,p-Dibromäthylanilin* geschieht ganz wie dort.

Das *p-Bromäthylanilin* stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein Oel vor, das in Eiswasser erstarrt und dann bei 12° schmilzt.

2) *o,p-Dibromäthylanilin*. Das *Dibromäthylanilin* entsteht glatt aus *Aethylanilin* mit der berechneten Menge Brom in Eisessiglösung. Die erste Hälfte des Broms wird rasch verbraucht, die zweite nur langsam. Aus der rothen Lösung wird durch concentrirte Bromwasserstoffsäure ein *Perbromid* als dunkelrothes Oel gefällt. Auf Zusatz von kleinen Mengen Wasser zu der rothen Flüssigkeit tritt ziemlich rasch Entfärbung ein, und mit mehr Wasser fällt jetzt das *Dibromproduct* als farbloses, bald erstarrendes Oel aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. In Benzol, Benzin, Aceton und Aether ist die Base leicht löslich, aus Methyl- und Aethylalkohol lässt sie sich umkrystal-

⁵⁹⁾ Diese Annalen **74**, 145.

lisiren, ebenso aus Eisessig. Man erhält sie dann in Form prachtvoller, grosser, schiefwinkliger Tafeln, die bei 51° schmelzen.

0,1722 g gaben 0,2310 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_9NBr_2$	
Br	57,35	57,09

Das *Brom-* und das *Chlorhydrat* des *Dibromäthylanilins* sind gut krystallisirende Verbindungen, die sich durch ihre Leichtlöslichkeit in Eisessig von den schwerlöslichen Salzen der tribromirten Base unterscheiden. Durch Wasser werden sie in Base und Säure zerlegt.

3) *o,o,p-Tribromäthylanilin*. 12,1 g *Aethylanilin*, die in 50 ccm Eisessig gelöst sind, werden mit 45 g Brom versetzt und der tiefrothen Lösung wenig Wasser in kleinen Portionen hinzugefügt. Beim Stehen über Nacht verschwindet die rothe Farbe der Lösung und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei feiner Nadeln, die sich als bromwasserstoffsäures *Tribromäthylanilin* erweisen. Man saugt dasselbe ab, wäscht mit Eisessig nach und setzt die Base mit Ammoniak in Freiheit. Das *Tribromäthylanilin* ist in Benzol, Aether und Aceton sehr leicht löslich, in Petroläther löst es sich etwas schwerer. Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig nehmen es beim Erwärmen rasch auf; beim Erkalten krystallisiren aus diesen Lösungen lange, derbe Nadeln, die denen des *Tribrommethylanilins* gleichen. Sie schmelzen bei 45°.

0,1905 g gaben bei 0,3002 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_8NBr_3$	
Br	67,04	67,06

Perbromide.

1) *Perbromid* $C_6H_3Br_2 \cdot \overset{2,4}{NHC_2H_5} \cdot \overset{1}{HBr} \cdot Br_2$. 2,8 g *Dibromäthylanilin* löst man in 10 ccm Eisessig unter Zusatz von 3 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure und fügt dann 1,6 g Brom hinzu. Nach einiger Zeit, beim Animpfen mit einem fertigen

Krystall sofort, krystallisirt das *Perbromid* in schiefwinkligen, gelbrothen Tafeln aus, die bei 85° schmelzen.

0,2511 g entsprachen 9,70 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}NBr_3$	
Br'	30,77	30,90

Erwärmt man das *Perbromid* kurze Zeit in Eisessiglösung, so wird die Flüssigkeit farblos und beim Erkalten krystallisirt das *Tribromäthylanilinbromhydrat* aus. Versetzt man das *Perbromid* direct mit Wasser, so findet diese Umwandlung zum Theil auch statt, daneben bilden sich aber schwarze, harzige Producte. An der Luft ist das Bromid ziemlich beständig; bei längerem Stehen giebt es indess auch alles angelagerte Halogen wieder ab.

2) *Perbromid* $C_6H_2Br_3^{2,4,6} \cdot NHC_2H_5 \cdot 11Br \cdot Br_2$. Man erhält dieses *Perbromid* aus äquimolekularen Mengen *Tribromäthylanilinbromhydrat* und Brom in Eisessiglösung oder aus *Dibromäthylanilin* mit der für die Einwirkung zweier Moleküle berechneten Menge Halogen. Aus Eisessig krystallisirt es in gelbbraunen, kleinen, länglichen Prismen, die bei 125° unter Zersetzung schmelzen.

0,3306 g entsprachen 11,06 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_9NBr_6$	
Br'	26,71	26,76

Bei der directen Einwirkung von Wasser auf das *Perbromid* tritt zum Theil Verharzung ein. Versetzt man dagegen die Eisessiglösung des Bromids vorsichtig mit ganz wenig Wasser und erwärmt gelinde, dann erhält man eine wasserhelle Lösung, aus der sich reichliche Mengen *Tribromanilin* ausscheiden. Das *Perbromid* verliert das addirte Brom leichter wie das entsprechende Derivat des *Dibromäthylanilins*.

Bromirungsproducte des Monoäthyl-p-toluidins.

I. Substitutionsproducte.

1) 3-Brom-äthyl-4-toluidin. 13,5 g *Aethyl-p-toluidin* wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung tropfenweise mit 16 g Brom versetzt. Das Halogen wird aufgenommen, und auf Zusatz von Wasser und Natriumacetat oder 20 ccm zehnpotentigen Ammoniaks fällt ein Oel aus, das unter 25 ccm Druck bei 143° überdestillirt.

0,2355 g gaben 0,2090 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{12}NBr$	
Br	37,36	37,77

Zur vollkommenen Reinigung des *Brom-äthyl-p-toluidins* eignet sich vorzüglich sein *Bromhydrat*, das sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Aus Chloroform unter Zusatz von Aceton erhält man es in langen Prismen, die sich gegen 160° zersetzen.

2) 3,5-Dibrom-äthyl 4-toluidin. Man verfährt wie bei der Darstellung des Monobromproductes, nur dass man die doppelte Menge Brom zugiebt. Die zweite Hälfte des Halogens wird nicht mehr ohne weiteres aufgenommen. In der braunrothen Lösung befindet sich ein Perbromid, das auf Zusatz von concentrirter Bromwasserstoffsäure als Oel gefällt wird. Erst bei Zugabe von wenig Wasser tritt *Substitution* ein und die Lösung wird nach längerem Stehen farblos. Das sich ausscheidende Oel enthält stets etwas *Dibrom-p-toluidin* beigemengt, das durch Abspaltung der Aethylgruppe entstanden ist. Man reinigt darum das Rohproduct am besten über das noch zu beschreibende Perbromid $C_6H_2Br_2CH_3 \cdot NHC_2H_5 \cdot HBr \cdot Br_2$, das vermöge seiner Krystallisationsfähigkeit leicht in reinem Zustande erhalten wird. Bei längerem Liegen an der Luft verliert das Perbromid den grössten Theil des angelagerten Broms; den Rest entfernt man durch Anreiben mit wenig Aceton. Das so erhaltene Bromhydrat giebt mit Ammoniak die freie Base —

ein farbloses Oel, das unter 20 mm Druck bei 169° überdestillirt.

0,1708 g gaben 0,2204 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{11}NBr_2$	
Br	54,58	54,91

Das Bromhydrat des *Dibromderivates* krystallisirt aus Eisessig in Nadeln, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen.

II. *Perbromide.*

Perbromid $C_6H_2Br_2CH_3 \cdot NHC_2H_5 \cdot HBr \cdot Br_2$. 2,92 g *Dibrom-äthyl-p-toluidin* werden in 7 ccm Eisessig unter Zusatz von 3 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure gelöst und unter Kühlung 1,6 g Brom zugegeben. Das *Perbromid* scheidet sich dann in prachtvollen, dunkelrothen Prismen aus, die aber nach ganz kurzer Zeit eine goldgelbe Farbe annehmen. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man lange, goldgelbe Nadeln, die bei 110° unter Zersetzung schmelzen.

0,4442 g entsprachen 16,8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{12}NBr_5$	
Br'	29,94	30,24

Giebt man zu einer Eisessiglösung des *Perbromids* unter Erwärmen tropfenweise Wasser, so tritt sehr bald Entfärbung ein, und beim Erkalten erhält man einen Brei langer Nadeln, die sich durch Schmelzpunkt (79°) und Verhalten als *Dibrom-p-toluidin* zu erkennen geben.

C. *Einwirkung von Brom auf tertiäre Amine.*

Bei der Bromirung *tertiärer aromatischer Basen* fällt vor allem die Thatsache auf, dass es nicht gelingt, *o,o,p-trisubstituirte* Derivate zu erhalten, und dass in allen Fällen, wo man sie erwarten sollte, unter *Alkylabspaltung* die entsprechenden

trisubstituirten *secundären* Amine entstehen. Dass diese Derivate *tertiärer Basen* an und für sich existenzfähig und auch ganz beständig sind, ergibt sich daraus, dass man sie ohne besondere Schwierigkeit durch Alkylierung der analogen *secundären* bezw. *primären* Verbindungen gewinnen kann. Bezüglich einer Erklärung dieser merkwürdigen Verhältnisse verweise ich auf den allgemeinen Theil.

I. Bromirungsproducte des Dimethylanilins.

1. Substitutionsproducte.

Unter den durch Bromirung des *Dimethylanilins* zu erwartenden Substitutionsproducten ist bisher nur das *p-Bromdimethylanilin* bekannt gewesen, das öfters der Gegenstand eingehender Untersuchungen war. *Di-* und *Tribromdimethylanilin* sind in der Literatur bisher nicht beschrieben.

Das *p-Bromdimethylanilin* erhält man rein und in quantitativer Ausbeute, wenn man das *Dimethylanilin* in schwach mit Wasser verdünnter Eisessiglösung mit der äquimolekularen Menge Brom versetzt. Nach vollendeter Bromzugabe überlässt man die Lösung einige Zeit sich selbst, fällt dann mit Wasser und stumpft den grössten Theil der Säure mit Ammoniak ab. Das so erhaltene Product schmilzt bei 55°. Für einzelne Versuche habe ich die gebromte Base besonders gereinigt, indem ich sie in das charakteristische *Zinnchlorürdoppelsalz* überführte, dieses mehrmals umkrystallisirte und dann die Base mit Alkali wieder in Freiheit setzte. Durch Uebertreiben mit Wasserdampf und darauffolgende Destillation erhielt ich dann die Verbindung schneeweiss; sie schmolz bei 56°.

Unter den Salzen des *p-Bromdimethylanilins* zeichnet sich das Bromhydrat durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Man erhält es am einfachsten, wenn man die Bromirung des *Dimethylanilins* in Chloroformlösung vornimmt und dann das Chloroform mit einem trocknen Luftstrome vollkommen abbläst. Es hinterbleiben lange, flache Tafeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aceton etwas schwerer, in Aether schwer

löslich sind. Setzt man zur alkoholischen Lösung trocknen Aether bis zur Trübung, so scheidet sich das Salz in grossen, regelmässigen, anscheinend monoklinen Prismen aus, die bei 105° schmelzen und sich bei 185° unter Blaufärbung zersetzen. Das ebenfalls gut krystallisirende *jodwasserstoffsäure Salz* schmilzt bei 145° .

o,p-Dibromdimethylanilin. Giebt man zu einer Lösung von 24,2 g *Dimethylanilin* in 120 ccm Eisessig tropfenweise unter Kühlung 64 g Brom, so wird nur die erste Hälfte des Halogens zur Substitution verbraucht; die zweite hingegen addirt sich an das entstandene *p-Bromdimethylanilimbromhydrat* und man erhält ein Perbromid, das sich bald in dunkelrothen, regelmässigen, schiefwinkeligen Tafeln ausscheidet.

Die Umwandlung des Perhaloïds in das *Dibromdimethylanilin* gelingt am glattesten, wenn man das Perbromid durch schwaches Erwärmen in Lösung bringt und dann in kleinen Portionen gepulvertes, wasserfreies Natriumacetat hinzufügt, bis die anfangs grünliche, später schwach bräunliche Farbe einer hellgrauen Platz gemacht hat. Man erwärmt nun noch einige Zeit auf dem Wasserbade und fällt dann mit Wasser. Das sich als Oel ausscheidende *Dibromdimethylanilin* enthält neben anderen Producten noch erhebliche Mengen *Monobromdimethylanilin* beigemischt. Von diesen Verunreinigungen kann man es grossentheils durch Ueberführung in das charakteristische *chlorwasserstoffsäure* oder *bromwasserstoffsäure Salz* befreien. Man erhält, nach Regenerirung der freien Base, ein Product, das einen Bromgehalt von durchschnittlich 55 pC. zeigt (die Theorie verlangt 57,32 pC.).

Zur vollkommenen Reinigung eignet sich auch hier wieder das vorzüglich krystallisirende *Zinnchlorürdoppelsalz*, das in Alkohol, dem etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt wird, bedeutend schwerer löslich ist, wie das entsprechende Derivat des *Monobromdimethylanilins*. Das bei der Bromirung erhaltene Rohproduct wird in concentrirter Salzsäure gelöst und Zinnchlorür im Ueberschuss zugegeben. Es scheidet sich eine zähe,

klebrige Masse aus, die bald krystallinisch erstarrt. Das Doppelsalz nimmt man nun in siedendem Alkohol auf, setzt etwas concentrirte Salzsäure zu und lässt erkalten. Alsbald beginnt die Ausscheidung kleiner, schiefwinkliger Täfelchen. Wenn sich die langen Prismen des Doppelsalzes der einfach bromirten Base bemerkbar machen, was meist erst nach mehreren Stunden der Fall ist, giesst man die Mutterlauge ab und krystallisirt den Rückstand noch einmal um. Das reine Zinnchlorürdoppelsalz des *Dibromdimethylanilins* zersetzt sich bei 240° . Beim Versetzen mit Alkali erhält man aus dem Salz wieder die freie Base, die man mit Wasserdampf abtreibt. Bei der Destillation geht sie unter 740 mm Druck bei 275° über.

I. 0,2436 g gaben 0,3089 CO_2 und 0,0760 H_2O .

II. 0,1386 g „ 0,1862 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NBr}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	34,40	34,60	—
H	3,26	3,49	—
Br	57,32	—	57,17

Die Darstellung des *Dibromdimethylanilins* aus der *Mono-bromverbindung* bietet keine Vortheile. Es bildet sich dabei nebenher das *Perbromid* eines chinoiden Derivates des *Tetramethylbenzidins* und ein Theil der Base wird unverändert zurückgewonnen.

Von den Salzen des *Dibromdimethylanilins* sind wegen ihrer grossen Krystallisationsfähigkeit das *Chlor-* und *Bromhydrat* besonders hervorzuheben. Aus Chloroform, in dem sich das *Bromhydrat* ziemlich leicht löst, habe ich es in centimeterlangen, derben, vierseitigen Säulen erhalten. In Eisessig und Alkohol ist es sehr leicht, in Aceton und Aether schwer löslich. Durch Wasser wird es in Base und Säure gespalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 110° ; bei weiterem Erhitzen tritt unter Blaufärbung Zersetzung ein.

Das *Platinchloriddoppelsalz* krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in langen, goldgelben Nadeln, die bei 237° unter Zersetzung schmelzen.

0,2320 g gaben 0,0468 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_8H_{10}NBr_2Cl)_2PtCl_4$	
Pt	20,13	20,17

Das *Dibromdimethylanilin* wird auch leicht durch Alkylierung des *Dibromanilins* bezw. des *Dibrommethylanilins* erhalten, und zwar ist diese Methode für die Darstellung der Base die geeignetere.

Alkylierung von Dibromanilin. Die Alkylierung des *Dibromanilins* nach der Nölting'schen Methode⁶⁰⁾, mit Jodmethyl in wässriger Lösung, bei Gegenwart von Soda, verläuft auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Jodmethyl nur sehr langsam. Nach 30 stündiger Einwirkung wurden 50 pC. der unveränderten primären Base zurückgewonnen.

Ohne Schwierigkeit bildet sich dagegen das *Dibromdimethylanilin*, wenn man als Alkylierungsmittel Dimethylsulfat verwendet. *Dibromanilin* wird in zehn Theilen Wasser mit der doppelten Menge der für den Eintritt von zwei Alkylgruppen berechneten Menge Dimethylsulfat und soviel Soda, dass die entstehende Säure gebunden wird, drei Stunden im Wasserbade erwärmt; dann wird nochmals dieselbe Menge Dimethylsulfat und Soda zugegeben und wieder circa drei Stunden erhitzt. Nach dem Ausäthern und Trocknen wird das schon sehr reine *Dibromdimethylanilin* destillirt; es geht zwischen 273° bis 276° über.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf das *Dibromdimethylanilin* führt unter den bisher üblichen Bedingungen nicht mit Sicherheit zu einer quaternären Verbindung. Beim Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von Jodmethyl, sowohl in benzolischer und methylalkoholischer Lösung wie auch ohne Lösungsmittel, mit und ohne Zusatz von Magnesiumoxyd, im Rohre auf 100°, fand auch nach 30 Stunden keine Einwirkung statt. Wohl hatten sich in einigen Fällen wenige Krystalle eines Periodids abgeschieden, das aber sehr wahrscheinlich ein Derivat

⁶⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 563 (1891).

des jodwasserstoffsäuren *Dibromdimethylanilins* war. Wurde die Temperatur auf 135° gesteigert, so trat in benzolischer Lösung auch jetzt noch keine Veränderung ein; mit Jodmethyl allein hingegen fand bei längerem Erhitzen eine anscheinend weitgehende Zersetzung statt. In der Röhre herrschte starker Druck und es hatte sich ein amorphes, jodhaltiges Product ausgeschieden, das in keiner Weise in eine charakteristische Verbindung übergeführt werden konnte.

Lässt man andererseits *Dibromdimethylanilin* mit der dreifachen Gewichtsmenge Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bemerkt man schon nach wenigen Tagen einzelne jodhaltige Krystalle, und später erscheinen farblose, kleine Prismen, die sich im Verlaufe von sechs bis acht Wochen noch langsam vermehren. Immerhin ist die Ausscheidung so gering, dass es mir bis jetzt noch nicht gelungen ist, genügend Material zur Analyse zu sammeln. Auch ist den Krystallen jodwasserstoffsäures *Dibromdimethylanilin* beigemengt.

Auch gegen Dimethylsulfat, das in anderen Fällen, wo Jodmethyl versagte, sich ohne Schwierigkeit an die tertiäre Base anlagert, verhält sich das *Dibromdimethylanilin* indifferent.

o, o, p-Tribromdimethylanilin. Das *Tribromdimethylanilin* konnte durch Bromirung des *Dimethylanilins*, bezw. seines *Mono-* oder *Dibromsubstitutionsproductes* nicht erhalten werden. Versetzt man das *Dibromdimethylanilin* in Eisessiglösung mit der äquimolekularen Menge Brom, so bleibt die Farbe des Halogens sehr bald bestehen. Auf Zusatz von Wasser tritt aber rasch Entfärbung ein und bei weiterer Verdünnung fällt ein schwach gefärbtes Oel aus, das in Aether aufgenommen wurde. Der nach dem Trocknen und Abdunsten des Aethers verbleibende Rückstand wurde in wenig Eisessig gelöst und in die Lösung etwas Salzsäure eingeleitet. Nach dem Stehen über Nacht hatte sich *salzsaures Tribrommethylanilin* ausgeschieden. Hiervon wurde abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und dann noch einige Tage im Vacuum stehen gelassen. Es hatten sich dann reichliche Mengen *Dibromdi-*

methylanilinchlorhydrat ausgeschieden. Die Krystalle wurden mit wenig Aceton angerieben und scharf abgesaugt. Nach dem Verdunsten der Acetonmutterlauge verbleiben noch geringe Mengen eines Oeles, das nach dem Auswaschen mit verdünntem Ammoniak und Wasser und nach dem Trocknen mit Kali einen Bromgehalt von 60,47 pC. hatte (für *Tribromdimethylanilin* berechnen sich 67,01 pC., für *Dibromdimethylanilin* 57,32 pC.). Zieht man nun in Betracht, dass sich in dem Oel noch *Tribrommethylanilin* in Form des salzsauren Salzes nachweisen liess, dass weiter mit Salzsäure und Platinchlorid ein Doppelsalz entstand, das nach einmaligem Umkrystallisiren das nahezu reine Derivat des *Dibromdimethylanilins* vorstellte (Schmelzpunkt 230°; gef. Pt 19,71 pC., ber. 20,13 pC.), so dürfte der Schluss gerechtfertigt sein, dass *Tribromdimethylanilin* bei der Bromirung der Dibromverbindung nicht entstanden ist.

Der Versuch wurde unter verschiedenartiger Abänderung der Bedingungen mehrmals wiederholt; auch wurde zur Beschleunigung der Substitution an Stelle von Wasser wasserfreies Natriumacetat verwandt; das Resultat war aber stets das gleiche. Erhöht man die Menge des angewandten Broms, so kann man das *Tribrommethylanilin* in fast quantitativer Ausbeute gewinnen.

Nachdem die Darstellung der tribromirten tertiären Base auf diesem Wege aussichtslos erschien, habe ich sie in anderer Weise, durch Alkylierung des *Tribromanilins* bezw. des *Tribrommethylanilins* zu gewinnen getrachtet, und zwar mit Erfolg. Die diesbezüglichen Versuche werden im Folgenden kurz beschrieben.

Alkylierung des Tribromanilins und des Tribrommethylanilins. Das *Tribromanilin* ist gegen Jodmethyl ausserordentlich widerstandsfähig. Kocht man es damit nach der Nölting'schen Vorschrift circa 30 Stunden in verdünnter Sodalösung, so findet kaum eine Einwirkung statt. Auch bei directem Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von Jodmethyl im Rohre auf 100° unter Zusatz von Magnesiumoxyd wurden nach circa

30 Stunden 75 pC. der reinen primären Base zurückgewonnen. Das ölige Reactionsproduct bestand hauptsächlich aus *Tribrommonomethylanilin*, das sich über das salzsaure Salz leicht rein gewinnen liess.

Ersetzt man das Jodmethyl durch das viel reactionsfähigere Dimethylsulfat, dann geht die Alkylierung schneller von statten, und zwar schon in wässriger Lösung bei 100° unter Zusatz der zur Bindung freier Säure nöthigen Menge Soda. Immerhin bedarf es unter diesen Umständen noch mehrtägigen Erhitzens mit einem steten grossen Ueberschuss an Dimethylsulfat, um auf dem Wege zur tertiären Base zu gelangen. Leichter kommt man auf folgende Weise zum Ziele:

10 g *Tribrommonomethylanilin* werden mit 10 cem Dimethylsulfat und 2 g Magnesiumoxyd 20 Stunden im Rohre auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct lässt man einige Zeit mit verdünntem Ammoniak stehen, äthert aus, trocknet mit Kali, destillirt den Aether ab und behandelt den Rückstand nochmals 20 Stunden mit Dimethylsulfat und Magnesiumoxyd, und zwar in denselben Mengenverhältnissen wie zuerst. Das nicht verbrauchte Dimethylsulfat wird wieder mit verdünntem Ammoniak zersetzt und nach dem Ausäthern, Trocknen und Abdestilliren des Aethers erhält man jetzt ein Oel, das unter 750 mm Druck constant bei 301° überdestillirt; es ist reines *Tribromdimethylanilin*.

0,1690 g gaben 0,2684 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_8NBr_3$	
Br	67,01	67,58

Das *Platinchloriddoppelsalz*, in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas concentrirter Salzsäure mit einem grossen Ueberschuss von Platinchlorid dargestellt, krystallisirt in derben Säulen von der Farbe des chromsauren Kalis. Bei circa 180° sintert es schwach zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei 190°.

0,2203 g gaben 0,0381 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_8H_{10}NBr_3)_2PtCl_6$	
Pt	17,31	17,30

Leitet man in eine concentrirte Eisessiglösung des Tribromdimethylanilins Salzsäuregas und lässt die Lösung längere Zeit stehen, so scheiden sich auffallend derbe, langgestreckte Prismen aus, die an der Luft schon wieder unter Salzsäureabgabe zerfließen. Wahrscheinlich liegt in den Krystallen das salzsaure Salz der tribromirten Base vor. Mit Brom giebt das *Tribromdimethylanilin*, bei Gegenwart von etwas Wasser, *Tri-brommethylanilin*. Jodmethyl oder Dimethylsulfat addiren sich unter keiner Bedingung an die tertiäre Base.

II. Perbromide.

1) *Perbromid* $C_6H_5.N(CH_3)_2.HBr.Br_2$. 6 g *Dimethylanilin* wurden in 10 ccm Chloroform gelöst, die Lösung mit Bromwasserstoff gesättigt und unter starker Kühlung (Kochsalzkältemischung) 8 g Brom zugegeben. Der erste Tropfen Brom färbt die Flüssigkeit braunroth und auch nach längerem Stehen schwindet diese Färbung nicht. Ist alles Brom zugetropft, dann versetzt man die Lösung mit Ligroin, das vorher mit Brom bis zur eben bleibenden Färbung behandelt wurde. Es scheidet sich ein dunkelrothbraunes Oel ab, das bei fortgesetztem Reiben mit einem Glasstabe zu einem Brei gut ausgebildeter, derber Krystalle erstarrt, die man absaugt und mit kaltem Ligroin nachwäscht.

Das so erhaltene *Perbromid* ist ausserordentlich unbeständig. Schon bei kurzem Stehen an der Luft wandelt es sich in das *p-Bromdimethylanilin* um; momentan erfolgt diese Reaction beim Versetzen mit Wasser oder beim Lösen in Eisessig oder Chloroform. Trägt man das Perbromid in Aceton ein, so fällt mit Ammoniak unverändertes *Dimethylanilin* aus.

Das Perbromid konnte wegen seiner Unbeständigkeit nicht zur Analyse gebracht werden. Auf Grund seines Ver-

haltens dürften aber keine Zweifel betreffs der Constitution bestehen.

2) *Perbromid* $[C_6H_4Br.N(CH_3)_2.HBr]_2.Br_2$. Man erhält dieses Perbromid, wenn man zwei Molgew. *p*-*Bromdimethylanilinbromhydrat* in Eisessiglösung mit einem Molgew. Brom versetzt.

Zu seiner Darstellung geht man direct vom *Dimethylanilin* aus. Zu 12 g der Base, die sich in 30 ccm Eisessig gelöst befinden, giebt man tropfenweise unter Kühlung 24 g Brom. Nach einiger Zeit scheidet sich ein Brei dunkelrother Krystalle aus, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Eisessig etwas heller werden. Das Perbromid löst sich leicht und ohne Veränderung zu erleiden in warmem Eisessig und in Chloroform. In Benzol ist es schwer löslich, in Benzin und Aether unlöslich. Aus Eisessig krystallisirt es in langen, schmalen Prismen, die bei 95° zusammensintern und bei 107° schmelzen. An halogen-entziehende Mittel, wie Aceton oder Bisulfit, giebt es Brom ab und es entsteht das *p*-*Bromdimethylanilin*. Das Perbromid ist in trockenem Zustande sehr beständig und verändert sich bei wochenlangem Stehen an der Luft kaum merklich.

I. 0,2295 g gaben 0,3571 AgBr.

II. 0,3955 g entsprachen 11 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für (C ₈ H ₁₁ NBr ₂) ₂ Br ₂	Gefunden	
		I.	II.
Br	66,45	66,21	—
Br'	22,15	—	22,24

Giebt man zu einer Lösung des Perbromids in Eisessig nach und nach gepulvertes, wasserfreies Natriumacetat, so entfärbt sich dieselbe allmählich, und auf Zusatz von Ammoniak fällt ein Oel aus, das aus einem Gemisch ungefähr gleicher Theile *Monobrom*- und *Dibromdimethylanilin* besteht. Eine ähnliche Umsetzung erleidet das Bromid, wenn man es in festem oder gelöstem Zustande mit Wasser versetzt. Dabei bildet sich nebenher das Perbromid eines chinoiden Derivates des *Tetramethylbenzidins* (siehe weiter unten).

3) *Perbromid* $C_6H_4Br.N(CH_3)_2.HBr.Br_2$. Das Dibromid entsteht aus molekularen Mengen *p-Dibrommethylanilinbromhydrat* und Brom in Eisessig- oder Chloroformlösung.

Direct aus dem *Dimethylanilin* erhält man es, wenn man auf ein Molgew. desselben zwei Molgew. Brom einwirken lässt. Das Perbromid besitzt eine grosse Krystallisationsfähigkeit. Aus Eisessig erhält man es in dunkelrothen, schiefwinkligen Tafeln, die bei 75° schwach zusammensintern und bei 85° schmelzen. Aus Chloroform, in dem es sich leichter löst, habe ich es in Form regelmässiger, sechseckiger Säulen bekommen.

I. 0,1625 g gaben 0,2770 AgBr.

II. 0,4920 g entsprachen 22,10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für $C_8H_{11}NBr_4$	Gefunden	
		I.	II.
Br	72,53	72,54	—
Br'	36,27	—	35,91

Bei langem Liegen an der Luft verliert das Perbromid einen Theil des addirten Broms und giebt das oben beschriebene Bromid (2). Mit Bisulfit erhält man das *p-Bromdimethylanilin*. Versetzt man die Eisessiglösung des Perhaloïds mit wasserfreiem Natriumacetat bis zur Entfärbung, so fällt auf Zusatz von Wasser das *o,p-Dibromdimethylanilin* aus, gemischt mit dem Monobromderivat und anderen Producten.

Auch mit Wasser setzt sich das Perbromid zu *Dibromdimethylanilin* um; daneben bildet sich aber in erheblicher Menge ein braunrother, krystallinischer Körper, den ich als ein Perbromid des *Diphenochinontetramethyldimmoniumdibromids* anspreche (siehe allgemeiner Theil):

Zur Darstellung des letzteren aus dem Dibromid verfährt man am besten so, dass man das feste Bromid mit wenig kaltem

Wasser verreibt, wobei es momentan unter Bildung der braunrothen Verbindung zerfällt. Man saugt rasch ab, wäscht mit Eisessig nach, bis derselbe nur noch schwach roth gefärbt abläuft und spült dann den Eisessig durch wasserfreien Aether weg.

Das Perbromid ist in kaltem Eisessig, Benzol und Chloroform sehr schwer löslich. Bei längerem Erwärmen mit diesen Lösungsmitteln tritt langsam Zersetzung ein. Es schmilzt bei circa 158° unter Bromwasserstoffentwicklung.

I. 0,1402 g gaben 0,2180 AgBr.

II. 0,2084 g „ 7,25 ccm Stickgas bei 8° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2Br_8$	Gefunden	
		I.	II.
Br	66,63	66,17	—
N	3,90	—	4,15

Mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt das Perbromid unter Bromwasserstoffabgabe in ein leuchtend rothes Pulver. Soda und Alkali färben es intensiv blaugrün⁶¹⁾. Beim Behandeln mit Aceton oder Bisulfit verliert es sämmtliches Brom und man erhält das *Tetramethylbenzidin*. Durch Schütteln des Perbromids in benzolischer Lösung oder in Chloroform mit metallischem Quecksilber entsteht ein Quecksilberbromiddoppelsalz, das nach Zusatz von Ammoniak an Aether *Tetramethylbenzidin* abgiebt.

Das *Tetramethylbenzidin* erhielt ich aus Alkohol in langen, flachen Nadeln, die bei 198° schmolzen.

I. 0,1757 g gaben 0,5110 CO_2 und 0,1270 H_2O .

II. 0,1814 g „ 17,85 g Stickgas bei $8,5^{\circ}$ und 752 mm Druck.

⁶¹⁾ Diese Reaction ist so empfindlich, dass sie sich zur Erkennung des *Dimethylanilins* in Gemischen eignet. Man versetzt die fragliche Substanz mit so viel Brom, dass dasselbe deutlich im Ueberschuss vorhanden ist und giebt dann Ammoniak hinzu. Schon bei Spuren des Dimethylanilins tritt die blaugrüne Färbung auf. Unter den tertiären Basen zeigen nur die Derivate des Anilins ähnliche Farbreactionen.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	79,34	79,32	—
H	8,33	8,09	—
N	11,61	—	11,83

Das eben beschriebene Perbromid entsteht auch bei der Bromirung des *p*-Bromdimethylanilins in Eisessig oder Chloroformlösung. Es ist identisch mit der Verbindung, die man erhält, wenn man ein Molgew. *Tetramethylbenzidin* mit drei Molgew. Brom, am besten in Chloroformlösung, zur Reaction bringt.

4) *Perbromid* $[C_6H_3Br_2.N(CH_3)_2.HBr]_4.Br_2$. Dieses Perbromid bildet sich durch Bromabgabe aus dem unten beschriebenen Dibromid des bromwasserstoffsauen *Dibromdimethylanilins*. Man stellt es dar, indem man zu einer Lösung von 7,2 g *Dibromdimethylanilinbromhydrat* in 15 ccm Eisessig tropfenweise 0,8 g Brom giebt. Aus der schwach weinroth gefärbten Lösung krystallisiren nach kurzer Zeit prachtvolle, schiefwinklge Tafeln von grünlichschwarzem Oberflächenglanz, die beim Zerreiben ein leuchtend dunkelrothes Pulver geben. Die Verbindung schmilzt bei 135^0 unter Zersetzung. Mit bromentziehenden Mitteln erhält man das *Dibromdimethylanilin* zurück.

I. 0,1324 g gaben 0,2185 AgBr.

II. 0,4370 g entsprachen 5,82 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für $(C_8H_{10}NBr_3)_4Br_2$	Gefunden	
		I.	II.
Br	69,97	70,33	—
Br'	10,00	—	10,66

Das Perbromid kann monatelang aufbewahrt werden, ohne dass es sich merklich verändert. Es ist unter allen von mir dargestellten Perbromiden am kräftigsten und dunkelsten gefärbt; andererseits enthält es die geringste Menge actives Brom. Setzt man zu einer Lösung von einem Molgew. des Perbromids $1\frac{1}{2}$ Mol. Brom, so erhält man das gleich zu beschreibende Dibromid des bromwasserstoffsauen *Dibromdimethylanilins*.

5) *Perbromid* $C_6H_3Br_2.N(CH_3)_2.HBr.Br_2$. Aus molekularen Mengen *o,p-Dibromdimethylanilinbromhydrat* und Brom in Eisessig- oder Chloroformlösung. Langgestreckte, derbe Prismen, die bei 102° schmelzen. In Eisessig ist das Bromid ziemlich schwer löslich, leichter in Chloroform; in Benzol und Aether ist es unlöslich.

I. 0,1532 g gaben 0,2758 AgBr.

II. 0,2894 g entsprachen 11,30 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für $C_6H_3NBr_5$	Gefunden	
		I.	II.
Br	76,90	76,61	—
Br'	30,77	—	31,24

Wie ich schon oben bemerkte, verliert das Perbromid an der Luft einen Theil des angelagerten Broms und es hinterbleibt das bromärmere Perbromid (4) als schwarzes, krystallinisches Pulver.

Das Dibromid entsteht auch, neben anderen Producten, direct aus dem *Dimethylanilin*, wenn man dieses in Eisessig- oder Chloroformlösung mit der nöthigen Menge Brom mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen stehen lässt oder rascher beim Erwärmen im Rohre.

Es gelang nicht, das Perbromid in der üblichen Weise, mit Wasser oder mit Natriumsalz, in das *Tribromdimethylanilin* umzuwandeln. Man erhält vielmehr ein Gemisch von viel *Dibromdimethylanilin* mit weniger *Tribrommonomethylanilin*. Löst man das Oel in wenig Eisessig und leitet Salzsäuregas ein, so scheidet sich nach mehrtägigem Stehen unter Abschluss von Feuchtigkeit das salzsaure Salz der secundären Base aus, das mit Ammoniak die freie Tribromverbindung vom Schmelzpunkt 39° giebt.

0,1831 g gaben 0,3010 AgBr.

	Berechnet für $C_7H_6NBr_3$	Gefunden
Br	69,73	69,99

6) *Perbromid* $C_6H_2Br_3 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$.^{2,46 1} Giebt man zu einer Eisessiglösung des *Tribromdimethylanilins* äquivalente Mengen Bromwasserstoffsäure und Brom, so scheidet sich sehr bald ein Perbromid in hellgelbrothen, derben Nadelchen aus, die bei 124° schmelzen.

In Eisessig und Chloroform ist es bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich, beim Erwärmen leichter.

0,1624 g entsprachen 5,35 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_9NBr_6$	
Br'	26,70	26,44

Auf Zusatz von Wasser zur Eisessiglösung des Perbromids tritt langsam Entfärbung ein und mit Ammoniak fällt man ein Oel aus, das grossentheils aus Tribrommonomethylanilin besteht.

Bromirungsproducte des Dimethyl-o-toluidins.

I. Substitutionsproducte.

Das *5-Bromdimethyl-2-toluidin* ($CH_3 = 1$) ist bereits bekannt und durch Bromirung des *Dimethyl-o-toluidins* gewonnen worden.

Die Substitution verläuft wesentlich langsamer wie beim *Dimethylanilin*. Nimmt man die Bromirung in Eisessiglösung vor, so ist nach Zugabe der berechneten Menge Brom die Flüssigkeit braunroth gefärbt und es dauert längere Zeit, bis sie farblos wird. Den Siedepunkt der Base fand ich bei 246°; die Ausbeute ist quantitativ.

Das Platinchloriddoppelsalz krystallisirt aus Salzsäure in kleinen, goldgelben Säulchen, die sich bei 240° zersetzen.

0,2425 g gaben 0,0557 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_8H_{11}NBr)_2PtCl_6$	
Pt	23,25	22,97

Ich habe das *Bromdimethyl-o-toluidin* auch durch Alky-
lirung des *5-Brom-2-toluidins* dargestellt und zwar nach der

Nölting'schen Methode. Bedeutend rascher verläuft aber auch hier die Reaction bei Anwendung von Dimethylsulfat, das in wässriger Lösung bei 100°, unter Zusatz von Soda, die primäre Base glatt in die tertiäre umwandelt.

Das 5-Bromdimethyl-2-toluidin zeigt nur geringe Neigung zur Addition von Jodmethyl. Ich muss hierzu allerdings bemerken, dass meine Beobachtungen nicht mit denen von E. Fischer und Windaus⁶²⁾ übereinstimmen, die das quaternäre Jodid nach circa 30 stündiger Einwirkung von Jodmethyl auf die tertiäre Base in einer Ausbeute von 40 pC. der Theorie erhalten haben wollen. Nach meinen Versuchen ist das Erwärmen bei dieser Reaction nur schädlich. Werden 2 g 5-Bromdimethyl-2-toluidin mit 5 ccm Jodmethyl (also einem sehr grossen Ueberschuss), $\frac{1}{4}$ g Magnesiumoxyd und einer Spur Bisulfit 30 Stunden auf 100° erwärmt und das Reaktionsgemisch sofort nach dem Erkalten verarbeitet, dann erhält man 0,05 g des Jodmethylats = 1,5 pC. der Theorie. Lässt man aber ohne zu erwärmen sechs Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beträgt die Ausbeute an reinem quaternären Jodid rund 0,2 g = 6 pC. der Theorie.

Nach viermonatlicher Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf die tertiäre Base (2 g), bei gewöhnlicher Temperatur, erhielt ich sogar 1,8 g reines, quaternäres Jodid, was einer Ausbeute von 54 pC. der Theorie entspricht⁶³⁾.

In seinen Eigenschaften stimmt das Jodid mit dem von E. Fischer und Windaus erhaltenen Producte vollkommen überein. Es krystallisirt aus Wasser in feinen Nadelchen, die bei circa 180° unter Zersetzung schmelzen.

3,5-Dibromdimethyl-2-toluidin. Die Dibromverbindung lässt

⁶²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1967 (1899).

⁶³⁾ Ich habe bei der Einwirkung von Jodmethyl auf halogensubstituierte tertiäre Basen stets gefunden, dass das Erwärmen mit dem Halogenalkyl eher reactionshindernd wie fördernd wirkt. Die Addition verläuft bei gewöhnlicher Temperatur immer am glatte die Reaction bedarf dann nur der Zeit.

sich ebensowenig wie das *Tribromdimethylanilin* durch Bromirung der zu Grunde liegenden tertiären Base gewinnen.

Wird eine Lösung von 13,4 g *Dimethyl-o-toluidin* in 40 ccm Eisessig mit 32 g Brom versetzt, so entsteht eine tiefrothe Flüssigkeit, aus der nach kurzer Zeit ein Perbromid krystallisiert. Dasselbe wurde durch schwaches Erwärmen wieder in Lösung gebracht und wasserfreies Natriumacetat bis zur Entfärbung zugegeben. Mit Wasser fiel jetzt ein Oel aus, das auf Zusatz von concentrirter Bromwasserstoffsäure zum Theil krystallinisch erstarrte. Der überschüssige Bromwasserstoff und das Wasser wurden abgedampft, der Rückstand mit Aceton angerieben und dann scharf abgesaugt. Das hinterbleibende Salz ist *Dibrommonomethyl-o-toluidinbromhydrat*, das man nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig rein in Form derber Täfelchen erhält, die sich bei 220° zersetzen.

0,1688 g gaben 0,2636 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}NBr_3$	
Br	66,63	66,46

Die freie Base destillirte unter 50 mm Druck bei 185° bis 187°.

0,1614 g gaben 0,2173 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_9NBr_2$	
Br	57,32	57,30

In der Acetonmutterlauge befand sich ein Oel, das einen Bromgehalt von 42,67 pC. zeigte (*Dibromdimethyltoluidin* verlangt 54,56 pC. Br). Bei der Destillation ging der grösste Theil zwischen 245—247° über; er ist *Monobromdimethyl-o-toluidin* (Siedep. 246°).

Zwischen 247—305° destillirten geringe Mengen eines Oeles, das nun 49,06 pC. Brom enthielt und aus dem sich wieder *Dibrommonomethylanilin* mit Hülfe des bromwasserstoffsäuren Salzes isoliren liess. Der zwischen 305° und 335° über-

gehende Rest stellt ein dickflüssiges, gelbliches Oel vor, das noch nicht näher untersucht wurde.

Die Bromirung des *Bromdimethyl-o-toluidins* führte zu ähnlichen Ergebnissen; die Bildung von *3,5-Dibromdimethyl-2-toluidin* war nicht nachzuweisen.

Ohne Schwierigkeiten lässt sich hingegen die dibromirte tertiäre Base wieder durch Alkylierung des entsprechenden primären oder secundären Amins gewinnen.

Alkylierung des 3,5-Dibrom-2-toluidins. Das *Dibromtoluidin* wird, mit Jodmethyl nach der Nölting'schen Vorschrift behandelt, nur sehr langsam alkylirt. Von 8 g der primären Base wurden nach 30 stündiger Reaktionsdauer 7,3 g unverändert zurückgewonnen. Mit Dimethylsulfat verläuft die Reaction bedeutend rascher. Nach der Vorschrift, die ich für die Darstellung des *Dibromdimethylanilins* aus *Dibromanilin* gegeben habe und dreimaligem Zusatz der doppelten berechneten Menge Dimethylsulfats erhält man das *3,5-Dibromdimethyl-2-toluidin* in vorzüglicher Ausbeute und grosser Reinheit. Es ist ein bei 0° noch nicht erstarrendes Oel, das unter 751 mm Druck bei 277° siedet.

0,2030 g gaben 0,2600 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{11}NBr_2$	
Br	54,56	54,50

Mit Jodmethyl tritt die tertiäre Base nicht mehr in Reaction, ebensowenig mit Dimethylsulfat. Versetzt man ihre Eisessiglösung mit Brom, so verschwindet dieses rasch und nach einiger Zeit krystallisirt das schwer lösliche Bromhydrat des *Dibrommethyl-o-toluidins* aus.

II. Perbromide.

1) *Perbromid* $C_6H_4\overset{1}{CH_3}.\overset{2}{N}(CH_3)_2.HBr.Br_2$. 3,4 g *Dimethyl-o-toluidin* werden in 15 ccm Eisessig, dem 5 ccm wässrige Bromwasserstoffsäure zugesetzt waren, unter Eiskühlung mit 4 g Brom versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich entweder lange,

flache Nadeln oder schiefwinklige Täfelchen aus, die beide bei 68° schmelzen. In Chloroform löst sich das Perbromid sehr leicht, in wasserfreiem Aether schwer.

I. 0,1596 g gaben 0,2384 AgBr.

II. 0,4386 g entsprachen 23 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für $C_9H_{14}NBr_3$	Gefunden	
		I.	II.
Br	63,80	63,57	—
Br'	42,55	—	41,95

Die Umwandlung des Perbromids in das 5-Bromdimethyl-2-toluidin erfolgt sehr leicht. Momentan geht sie beim Versetzen mit Wasser vor sich; aber auch schon beim Lösen in Eisessig oder Chloroform erfolgt sie fast augenblicklich. An der Luft ist das trockne Perbromid einigermassen beständig; nach und nach wandelt es sich aber auch hier in das Monobromsubstitutionsproduct um, eine Umsetzung, die ich dem Vorhandensein von Spuren eines Lösungsmittels zuschreibe. Mit bromentziehenden Mitteln erhält man das unveränderte Dimethyl-o-toluidin zurück.

2) Perbromid $[C_6H_3^{51}Br.CH_3.N(CH_3)_2.HBr]_2.Br_2$. Aus einem Molgew. Dimethyl-o-toluidin und $1\frac{1}{2}$ Molgew. Brom in Eisessiglösung. Beim Verdunsten der braunrothen Lösung schieden sich tief dunkelrothe Nadeln ab, die sich wegen ihrer Löslichkeit und Zersetzlichkeit nicht umkrystallisiren liessen.

0,2370 g gaben 0,3464 AgBr.

	Berechnet für $C_9H_{13}NBr_3$	Gefunden
Br	64,14	62,20

Mit Aceton oder Bisulfit erhält man aus dem Perbromid das 5-Brom-dimethyl-2-toluidin. Auf Zusatz von wenig Wasser zur Eisessiglösung tritt langsam Entfärbung ein, in dem Oel, das mit viel Wasser und Ammoniak ausfällt, findet sich, neben grossen Mengen Bromdimethyl-o-toluidin, Dibrommonomethyl-o-toluidin, das man über sein bromwasserstoffsäures Salz rein erhalten kann.

3) *Perbromid* $C_6H_3Br \cdot CH_3 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$. Dieses Perbromid bildet sich aus einem Molgew. *Dimethyl-o-toluidin* und 2 Molgew. Brom in Eisessiglösung oder aus molekularen Mengen des Halogens und bromwasserstoffsäurem 5-Brom-dimethyl-2-toluidin. Es krystallisirt sowohl in derben, kleinen Tafeln wie in langen, flachen, über einander geschichteten Prismen. Beide Formen schmelzen bei 85^0 und zersetzen sich unter Gasentwicklung bei 140^0 .

0,1280 g gaben 0,2104 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{13}NBr_4$	
Br	70,29	69,95

Das Perbromid ist an der Luft durchaus beständig. Mit bromentziehenden Mitteln entsteht 5-Bromdimethyl-2-toluidin.

Die Einwirkung von Wasser auf das Perhaloid ist bereits oben beschrieben.

4) *Perbromid* $C_6H_2Br_3 \cdot CH_3 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$. Versetzt man eine mit concentrirter wässriger Bromwasserstoffsäure verdünnte Eisessiglösung von *Dibromdimethyl-o-toluidin* mit der äquimolekularen Menge Brom, so scheidet sich das oben formulirte Perbromid in kleinen, derben, gelbrothen Krystallen ab, die bei 112^0 unter Gasentwicklung schmelzen.

0,2986 g entsprachen 11 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{12}NBr_5$	
Br	29,96	29,48

Auf Zusatz von Wasser entfärbt sich das Perbromid rasch und es entsteht grossenteils das *Dibrommonomethyl-o-toluidin*.

Bromirungsproducte des Dimethyl-p-toluidins.

I. Substitutionsproducte.

Unter den Bromirungsproducten des *Dimethyl-p-toluidins* ist das 3-Bromderivat ($CH_3 = 1$) schon bekannt.

Man erhält es in fast quantitativer Ausbeute aus molekularen Mengen der tertiären Base und Brom in Lösungsmitteln

wie Eisessig oder Chloroform. Es siedet unter 750 mm Druck bei 239°.

0,1634 g gaben 0,1440 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{12}BrN$	
Br	37,36	37,50

Das *Bromdimethyl-p-toluidin* reagirt mit Jodmethyl auffallend langsamer wie die bromfreie Base, andererseits aber rascher wie das *Bromdimethyl-o-toluidin*.

3,5-Dibrom-dimethyl-4-toluidin. Auch das *Dibromdimethyl-p-toluidin* konnte nicht durch directes Bromiren erhalten werden, so wenig wie das entsprechende o-Toluidinderivat.

21,2 g *Monobromdimethyl-p-toluidin* wurden in 80 ccm Eisessig gelöst und nach und nach mit 16 g Brom versetzt. Die Farbe des Broms bleibt sehr bald bestehen und verschwindet auch beim Erwärmen nicht; mit wasserfreiem Natriumacetat tritt hingegen rasch Entfärbung ein.

Man versetzt nun mit viel Wasser und äthert, unbekümmert um sich abscheidendes Oel, einmal aus. Mit Ammoniak erhält man aus der ausgeätherten Lösung unverändertes *3-Bromdimethyl-4-toluidin* zurück (Siedep. 237—240°; gefunden 37,50 pC. Br., berechnet 37,36 pC.). Das beim Verdunsten des Aetherauszugs hinterbleibende Oel destillirt unter 20 mm Druck zwischen 130 und 165° über. Die Fraction 130—140° ist wieder grösstentheils unverändertes Monobromdimethyltoluidin. Der zwischen 140—165° übergehende kleinere Theil zeigt einen Bromgehalt von 52,45 pC. (*Dibromdimethyl-p-toluidin* verlangt 54,58 pC. Br.). *Dibromdimethyl-p-toluidin* dürfte er aber nicht enthalten. Dampft man nämlich das Oel mit concentrirter Bromwasserstoffsäure ein, oder leitet man in die Aetherlösung trockne Bromwasserstoffsäure, so erhält man einen Krystallbrei, der, mit Aceton angerieben und dann scharf abgesaugt, fast reines *Dibrommonomethyl-p-toluidinbromhydrat* hinterlässt.

Das Salz der secundären Base krystallisirt aus Chloroform, in dem es sich ziemlich schwer löst, in schiefwinkligen, vierseitigen Tafeln, die bei 190° unter Gasentwicklung schmelzen. Mit Ammoniak erhält man daraus das freie *3,5-Dibrommonomethyl-4-toluidin*, ein Oel, das unter 16 mm Druck bei 154° siedet.

0,2322 g gaben 0,3145 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_9Br_2N$	
Br	57,34	57,64

Das in der Acetonmutterlauge befindliche Oel lässt sich durch erneute Destillation im Vacuum wieder in einen niedrig siedenden Anteil (Bromdimethyl-p-toluidin) und einen höher siedenden zerlegen. Aus diesem kann man nach der oben angegebenen Methode eine weitere Portion des bromwasserstoffsauren Salzes des *Dibrommonomethyl-p-toluidins* gewinnen.

Die durch Bromirung nicht zu erhaltende dibromirte tertiäre Base wurde durch Alkylierung des entsprechenden primären Amins dargestellt.

Alkylierung des 3,5-Dibrom-4-toluidins. Die Alkylierung der Dibromverbindung wurde zu Vergleichszwecken wieder nach der Nölting'schen Vorschrift ausgeführt. Nach circa 30 stündiger Einwirkung waren nur 15 pC. der Base in Reaction getreten.

Zur Gewinnung des *3,5-Dibromdimethyl-4-toluidins* wurde die Alkylierung wie bei der entsprechenden o-Toluidinverbindung mit Dimethylsulfat vorgenommen. Man erhält so ein Oel, das bei 270° siedet (unter 750 mm Druck). Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretisch möglichen.

0,2136 g gaben 0,2746 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{11}NBr_2$	
Br	54,56	54,71

Wird die Eisessiglösung der tertiären Base mit der äquimolekularen Menge Brom versetzt, so scheidet sich ein Per-

208 *Fries, Ueber die Einwirkung von Brom auf aromatische*
bromid des Dibromdimethyltoluidins aus; in der Mutterlauge
befindet sich *Dibrommonomethyl-p-toluidin*.

II. Perbromide.

Die Bromhydrate des *Dimethyl-p-toluidins* und seines Mono-
bromderivates gaben merkwürdigerweise keine krystallisirenden
Perbromide; dieselben wurden vielmehr nur als dunkelrothe
Oele erhalten, die die Eigenschaften der Perhaloide zeigten,
im übrigen aber nicht weiter untersucht wurden.

Perbromid $C_6H_2 \overset{3,5}{Br_2} \overset{1}{CH_3} \overset{4}{N}(CH_3)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$. Aus äquimole-
kularen Mengen *Dibromdimethyl-p-toluidinbromhydrat* und Brom
in Eisenessiglösung. Kleine, derbe Prismen, die bei 130° unter
Zersetzung schmelzen.

I. 0,1628 g gaben 0,2854 AgBr.

II. 0,1970 g entsprachen 7,45 cem $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für $C_9H_{14}NBr_5$	Gefunden	
		I.	II.
Br	74,88	74,60	—
Br'	29,95	—	30,27

Die Eisessiglösung des Perbromids wird auf Zusatz von
Wasser entfärbt; es entsteht dabei unter Alkylabspaltung zum
Theil das *3,5-Dibrommonomethyl-4-toluidin*.

Bromirungsproducte des Diäthylanilins.

I. Substitutionsproducte.

Von den Bromsubstitutionsproducten des *Diäthylanilins* ist
in der Literatur bisher nur das p-Monobromderivat beschrieben,
das sich durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf
die in Eisessig gelöste Base in quantitativer Ausbeute ge-
winnen lässt.

o,p-Dibromdiäthylanilin. Die Darstellung der reinen di-
bromirten tertiären Base begegnet ähnlichen Schwierigkeiten,
wie die der entsprechenden *dimethylirten* Verbindung.

Wie dort, so entsteht auch hier bei der Einwirkung von
2 Molgew. Brom auf das *Diäthylanilin* ein Perbromid, das

weder mit Wasser, noch mit Natriumacetat glatt in die Dibromverbindung übergeführt werden kann.

Auf Zusatz von gepulvertem, wasserfreiem Natriumacetat zur Perbromidlösung tritt rasch Entfärbung ein und beim Verdünnen mit Wasser erhält man ein grünlich gefärbtes Oel, das unter 20 mm Druck zwischen 145 und 165° überdestilliert. Das Destillat zeigte einen Bromgehalt von 46,40 pC. (Monobromdiäthylanilin verlangt 35 pC., das Dibromderivat 52,04 pC.), war also noch stark mit Monobromdiäthylanilin durchsetzt. Auch sekundäre Basen müssen sich gebildet haben, da sich das Oel bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzte, während alle von mir dargestellten substituierten tertiären Basen unzersetzt destillieren.

Die Isolirung des *Dibromdiäthylanilins* aus dem Reaktionsgemisch geschah wie bei der entsprechenden dimethylierten Base über das Zinnchlorürdoppelsalz. Dasselbe wird wie dort dargestellt und gereinigt; man erhält es in kleinen, derben Kristallen, die bei 235° schmelzen und sich dabei zersetzen. Das daraus gewonnene *o,p-Dibromdiäthylanilin* destilliert unter 751 mm Druck bei 285°.

0,1722 g gaben 0,2085 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{13}NBr_2$	
Br	52,09	51,53

Platinchloriddoppelsalz. Kleine, derbe Prismen von gelbrother Farbe, die sich bei 207° zersetzen.

0,1549 g gaben 0,0291 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_{14}Br_2N)_2PtCl_6$	
Pt	19,46	19,20

So wenig wie aus dem *Dibromdimethylanilin* konnte ich aus der Diäthylbase, durch weitere Einwirkung von Brom, das trisubstituierte tertiäre Amin gewinnen.

Wurde eine Lösung von 15 g *Dibromdiäthylanilin* in 30 ccm Eisessig mit 8 g Brom versetzt, so blieb die Flüssig-

keit durch nichtverbrauchtes Brom rothbraun gefärbt; erst auf Zusatz von wenig Wasser wurde sie allmählich farblos.

Nach längerem Stehen schieden sich Krystalle aus, die sich als *Tribromanilin* vom Schmelzp. 120° erwiesen. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit mehr Wasser versetzt, das abgeschiedene Oel ausgeäthert, der Aether verdunstet und der Rückstand mit concentrirter Bromwasserstoffsäure angerührt. Dann wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aceton angerieben und der so erhaltene Krystallbrei scharf abgesaugt. Das Salz krystallisirte aus Chloroform entweder in feinen Nadeln oder in kurzen, derben Prismen, die bei circa 180° Bromäthyl abspalteten und *Tribromanilin* hinterliessen.

0,1278 g gaben 0,2170 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_9NBr_4$	
Br	72,87	72,26

Mit Ammoniak entstand die freie Base, die aus Methylalkohol in langen Nadeln krystallisirte, die bei 45° schmolzen.

Ein Vergleich mit dem oben beschriebenen *Tribrommonoäthylanilin* liess vollkommene Uebereinstimmung erkennen.

Die vereinigten Aceton- und Chloroformmutterlaugen enthielten hauptsächlich unverändertes *Dibromdiäthylanilin*.

II. *Perbromide.*

1) *Perbromid* $C_6H_5N(C_2H_5)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ (?). Leitet man in eine Lösung von *Diäthylanilin* in Chloroform Bromwasserstoffsäure und giebt dann unter Kühlung mit einer Kochsalzkältemischung die äquimolekulare Menge Brom hinzu, so bleibt nach Zugabe des ersten Tropfens die Farbe des Halogens bestehen. Auf Zusatz von Ligroin, das vorher mit Brom bis zur eben bleibenden Rothfärbung versetzt wird, fällt ein tiefroth gefärbtes Oel aus, das auch bei längerem Stehen in der Kältemischung nicht erstarrt. Es zeigt die Reactionen, die einem Perbromid der obigen Formel zukommen müssen. Mit Wasser wandelt es sich momentan in *p-Bromdiäthylanilin* um. Durch

Eintragen in Aceton oder in eine Bisulfitlösung wird das *Diäthylanilin* regeneriert.

Samtleben⁶⁴⁾ spricht einem durch Bromirung des *Diäthylanilinbromhydrats* erhaltenen Perbromid die obige Constitutionsformel zu. Der Beschreibung nach hat er das unter 2) beschriebene, viel beständigere Perbromid des *p-Bromdiäthylanilins* in Händen gehabt, das nahezu den gleichen Gesamtbromgehalt zeigt.

2) *Perbromid* $[C_4H_4Br.N(C_2H_5)_2.HBr]_2.Br_2$. Das Perbromid entsteht bei der Einwirkung von einem Molgew. Brom auf zwei Molgew. *p-Bromdiäthylanilinbromhydrat* in Eisessig- oder Chloroformlösung. Direct erhält man es aus dem *Diäthylanilin*, wenn man zwei Molgew. desselben in Eisessiglösung mit drei Molgew. Brom versetzt. Hierbei erstarrt die zuerst entstehende tiefrothe Flüssigkeit zu einem Brei gelbrother Krystalle, die man durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Eisessig in flachen, bis zu 3 cm langen Prismen erhält, die schieferförmig übereinander gelagert sind. Aus Chloroform, in dem sich das Perbromid leichter löst, bekommt man derbe, säulenförmige Krystalle, die bei 75° schmelzen.

0,2050 g gaben 0,2958 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_{15}NBr_2)_2Br_2$	
Br	61,66	61,40

Mit Aceton oder mit Natriumbisulfit erhält man das *Monobromdiäthylanilin* vom Schmelzp. 33° zurück. Auf Zusatz von Wasser erleidet das Perbromid theilweise eine Umwandlung in *o,p-Dibromdiäthylanilin*; daneben bildet sich aber, ähnlich wie bei dem entsprechenden Derivate des Dimethylanilins, ein braunrothes, feinkrystallinisches Perbromid, das beim Behandeln mit Aceton oder Bisulfitlösung *Tetraäthylbenzidin* giebt, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 87° schmilzt. Dasselbe Benzidinderivat entsteht

⁶⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1145 (1898).

auch als Nebenproduct bei der Bromirung des *p*-Bromdiäthylanilins in Eisessig oder Chloroformlösung.

3) *Perbromid* $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}.\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{HBr}]_4.\text{Br}_6$. 14,9 g *Diäthylanilin* werden in 30 ccm Eisessig gelöst und rasch, ohne stark zu kühlen, 32 g Brom zugegeben. Aus der tief dunkelrothen Lösung krystallisiren (wenn man nicht animpft, meist erst nach langem Stehen) wohlausgebildete, derbe Säulen von oftmals erstaunlicher Grösse, die bei 81° schmelzen. In Eisessig und Chloroform löst sich das Bromid bei gewöhnlicher Temperatur schwer, beim Erwärmen leicht.

I. 0,1564 g gaben 0,2396 AgBr.

II. 0,4302 g entsprachen 15,30 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für	Gefunden	
	$(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NBr}_2)_4.\text{Br}_6$	I.	II.
Br	65,28	65,19	—
Br'	27,96	—	28,44

Im Verhalten gegen Wasser und gegen Aceton gleicht das Perbromid den vorher beschriebenen. Bei längerem Liegen an der Luft geht es unter Bromabgabe in dieses über.

Bromirungsproducte des Methyl-diphenylamins.

Ueber die Bromirung des *Methyl-diphenylamins* liegen bereits Angaben von Gnehm⁶⁵⁾ vor, die aber mit meinen Beobachtungen nicht übereinstimmen.

Gnehm beschreibt ein *Tri*- und ein *Tetrabrommethyl-diphenylamin*, die er bei der Einwirkung von Brom auf die in Eisessig gelöste tertiäre Base erhalten haben will.

Ich habe unter gleichen Bedingungen nur ein Di- und Tetrabromderivat bekommen, letzteres schmilzt übrigens 13° höher wie Gnehm angiebt (142° statt 129°). *Tribrommethyl-diphenylamin* liess sich durch directe Bromirung ebensowenig gewinnen wie die Monobromverbindung. Gnehm dürfte wohl ein Gemisch in Händen gehabt haben, zumal bei der Ein-

⁶⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 926 (1875).

wirkung von Brom auf die tertiäre Base durch Alkylabspaltung gleichzeitig Substitutionsproducte des *Diphenylamins* entstehen.

p,p'-Dibrommethyldiphenylamin. Die Dibromverbindung wird durch Bromiren der nichtsubstituirten Base mit der berechneten Menge Brom in Eisessig erhalten. Sie krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 120° schmelzen. In Benzol, Aceton und Aether ist sie leicht löslich, etwas schwerer in Benzin. Alkohol und Eisessig lösen sie bei gewöhnlicher Temperatur schwer, beim Erhitzen leicht.

0,2030 gaben 0,2226 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{11}NBr_2$	
Br	46,89	46,66

Bei der Einwirkung von 3 Molgew. Brom auf das *Methyldiphenylamin* in Eisessiglösung erhält man ein Perbromid, das beim Erwärmen durch Zusatz von Wasser oder auch durch wasserfreies Natriumacetat in ein Gemisch von *Di-* und *Tetrabrommethyldiphenylamin* und *Tetrabromdiphenylamin* verwandelt wird.

o,o',p,p'-Tetrabrommethyldiphenylamin. 18,3 g des in 100 ccm Eisessig gelösten *Methyldiphenylamins* werden mit 64 g Brom versetzt. Die braunrothe Lösung, aus der bei kurzem Stehen ein Perbromid ausfällt, wird nun so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis Entfärbung stattgefunden hat. Beim Erkalten erstarrt jetzt die Lösung zu einem Krystallbrei, den man absaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält einen schwer löslichen Theil, der in feinen Nadelchen krystallisirt, die bei 184° schmelzen und sich als *Tetrabromdiphenylamin* erweisen.

Der leichter lösliche Theil, das *Tetrabrommethyldiphenylamin*, krystallisirt in langen, derben Prismen, die bei 142° schmelzen. Die Base ist in Alkohol und Eisessig ziemlich schwer löslich. In Benzol löst sie sich leicht, schwerer in Benzin.

0,1494 g gaben 0,2250 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_9NBr_4$	
Br	64,10	64,09

Brom wirkt auf das *Tetrabrommethyldiphenylamin* unter keinen Bedingungen mehr substituierend ein; dagegen spaltet es, namentlich bei Gegenwart von Wasser, den Alkylrest ab und es entsteht das *Tetrabromdiphenylamin*, das übrigens selbst auch nur sehr schwer in die Hexabromverbindung übergeht.

II. Perbromide.

Perbromid $(C_6H_4Br)_2 \cdot N \cdot CH_3 \cdot HBrBr_2$ (?). Aus 1 Molgew. *Methyldiphenylamin* und 3 Molgew. Brom in Eisessiglösung. Reiner erhält man das Perbromid aus der Dibromverbindung.

3,41 g *Dibrommethyldiphenylamin* wurden in 10 ccm Eisessig und 5 ccm concentrirter wässriger Bromwasserstoffsäure gelöst und unter Eiskühlung rasch 1,6 g Brom zugegeben. Nach einiger Zeit scheidet sich das Perbromid in leuchtend roth gefärbten, warzenförmigen Krystallen aus. Das Bromid ist sehr unbeständig und zersetzt sich beim Stehen an der Luft schon nach kurzer Zeit; es wurde darum auch nicht analysirt. An Aceton und Bisulfit giebt es Brom ab, und man erhält das *Dibrommethyldiphenylamin* zurück.

Auf Zusatz von Wasser färbt sich das Perhaloïd blauschwarz; die dabei entstehende Verbindung ist noch nicht näher untersucht worden. Beim Erwärmen mit Alkohol zerfällt sie in *Tetrabrommethyldiphenylamin*, das Dibromderivat und schwer lösliche, hochschmelzende Producte, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Erwärmt man das Perbromid in Eisessiglösung, so wandelt es sich in Substitutionsproducte um, die sich als ein Gemisch von *Di-* und *Tetrabrommethyldiphenylamin* mit *Tetrabromdiphenylamin* erweisen.

Einwirkung von Brom auf Tetramethylbenzidin.

Die Einwirkung von Brom auf *Tetramethylbenzidin* führt zu einer höchst eigenartigen Verbindung.

Giebt man zu einer Lösung von 12 g Tetramethylbenzidin in 120 ccm Chloroform 8 g Brom, in 20 ccm Chloroform gelöst, so scheidet sich ein tief dunkelgrün gefärbter, amorpher Körper aus, der nach dem Absaugen und Stehen an der Luft schwarz wird. Im Filtrat befinden sich nur noch Spuren der unveränderten Base.

Die schwarze Verbindung beginnt bei 70° zusammenzusintern und schmilzt bei 90° unter Zersetzung. In wenig Wasser löst sie sich zum Theil mit braunrother Farbe; aus der Lösung fällt Ammoniak einen blaugrünen Körper, der aber rasch weiss wird. Der in Wasser ungelöst gebliebene schwarze Rückstand löst sich auf Zusatz von viel Wasser auch allmählich auf, aber mit grüner Farbe. In Eisessig ist die Verbindung schwer löslich, ebenso in Aether; mit Alkohol färbt sie sich braunroth. Die Halogenbestimmung zeigt, dass 1 Molgew. der Base mit 1 Molgew. Brom in Reaction getreten ist.

0,1493 g gaben 0,1415 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{20}N_2 \cdot Br_2$	
Br	40,00	40,33

An Aceton giebt die Verbindung das Brom nicht mehr ab; durch Zinnchlorür oder Bisulfit wird das *Tetramethylbenzidin* zurückgebildet.

Beim Erwärmen spaltet die Verbindung Formaldehyd ab, eine Reaction, die nur unter Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit vor sich gehen kann.

Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure entstehen feurig roth gefärbte, krystallinische Producte, die sich in Wasser mit gelbrother Farbe lösen. Ammoniak und Alkali färben das Bromirungsproduct grünlichblau.

Es ist ganz gewiss, dass diese merkwürdige Verbindung in nächster Beziehung zu den grünen Oxydationsproducten steht, die Willstätter und Kalb⁶⁶⁾ bei der Behandlung wässriger Lösungen der Salze des *Tetramethylbenzidins* mit Eisenchlorid erhielten; sie zeigen eine Reihe übereinstimmender Eigenschaften.

In dem Dibromproducte üben beide Bromatome anscheinend gleiche Functionen aus, denn man erhält mit der nötigen Menge Brom ein dunkelrothbraunes Perbromid von der Zusammensetzung $(C_8H_{10}NBr.Br_2)_2$.

Dieses ist identisch mit dem Perhaloid, das sich bei der Umsetzung der Perbromide aus *p-Bromdimethylanilin* mit Wasser bildet.

Es schmilzt bei 160° unter Bromwasserstoffentwicklung.

0,1556 g gaben 0,2432 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{20}N_2Br_2.Br_4$	
Br	66,63	66,54

Das Tetrabromid verbindet sich mit mehr Brom zu heller gefärbten, höheren Perbromiden, die aber unbeständig sind und unter Bromabgabe leicht wieder in das ursprüngliche Perhaloid übergehen. Dieses lässt sich in keiner Weise in ein Substitutionsproduct überführen. Darin und in seiner grossen Beständigkeit gleicht es den Perbromiden quaternärer Basen; ich ziehe darum die folgende Constitutionsformel für das Perbromid in Betracht:

Die Untersuchung über die Einwirkung von Brom auf Tetramethylbenzidin und andere Diamine wird fortgeführt.

⁶⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3761 (1904).

D. Einwirkung von Brom auf quaternäre Basen.*Einwirkung von Brom auf Trimethylphenylammoniumbromid.*

Schon Hantzsch und später Tafel haben die Beobachtung gemacht, dass das quaternäre Bromid mit Brom unter keinen Bedingungen in normale Substitutionsproducte überführbar ist. Ich kann diese Angaben nur bestätigen.

Auch bei Verwendung eines grossen Ueberschusses des Halogens tritt dieses nicht in den Kern; es bilden sich lediglich Perbromide, von denen Tafel⁶⁷⁾ das Dibromid beschrieben hat. Ich konnte auch ein Tetrabromid isoliren.

Perbromid $C_6H_5.N(CH_3)_3.Br.Br_4$. Das Perbromid bildet sich, wenn man einen Gewichtstheil des Ammoniumbromids mit der dreifachen Gewichtsmenge Brom in Eisessiglösung versetzt. Es scheidet sich ein dunkelrothes Oel aus, das beim Reiben krystallinisch wird und aus der Lösung krystallisiren prachtvolle, bläulichrothe Prismen, die bei 40^0 schmelzen.

0,4002 g entsprachen 30,10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{14}NBr.Br_4$	
Br	59,70	60,20

Das Perbromid ist sehr unbeständig; es verliert leicht ein Molekül Brom und es hinterbleibt das bekannte Dibromid.

Bromirung des Trimethyl-p-tolyl-ammoniumbromids.

Das *Trimethyl-p-tolyl-ammoniumbromid*, $CH_3C_6H_4.N(CH_3)_3.Br$, wurde durch Einleiten der berechneten Menge Methylbromid in eine ätherische Lösung des *Dimethyl-p-toluidins* gewonnen. Nach 24stündigem Stehen hatte sich das Bromid in Form flacher Prismen abgeschieden. In Wasser ist es leicht löslich, schwerer in Alkohol; es schmilzt bei 219^0 .

- I. 0,1934 g gaben 0,3673 CO_2 und 0,1271 H_2O .
- II. 0,2357 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 10^0 und 743 mm Druck.
- III. 0,2048 g „ 0,1661 AgBr.

⁶⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1349 (1898).

	Berechnet für $C_{10}H_{16}NBr$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	52,17	51,80	—	—
H	6,96	7,35	—	—
N	6,10	—	6,30	—
Br	34,78	—	—	34,51

Brom, auch in grossem Ueberschuss angewandt, wirkt auf das Bromid bei gewöhnlicher Temperatur nur unter Bildung von Additionsproducten. Auch nach mehrstündigem Erhitzen im Rohre auf 100° war beim Oeffnen der Röhre kaum Druck vorhanden, und beim Abdunsten des überschüssigen Broms hinterblieben Perbromide der nichtsubstituirten Base. Steigert man die Temperatur auf 150° , so tritt wohl Substitution ein, wie der sich reichlich entwickelnde Bromwasserstoff anzeigt; es finden dabei aber weitergehende Umsetzungen statt, denn das entstandene Reactionsproduct hat durchaus nicht mehr die Eigenschaften des Salzes einer quaternären Ammoniumbase.

Perbromide.

1) *Perbromid* $CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_3Br.Br_2$. Aus äquimolekularen Mengen des quaternären Bromides und Brom. Das hellgelb gefärbte Perbromid ist in heissem Eisessig leicht, in Chloroform schwerer löslich; beim Erkalten krystallisirt es aus diesen Lösungen in regelwässigen, vierseitigen, schiefwinkligen Täfelchen vom Schmelzp. 113° .

0,2335 g gaben 0,3364 AgBr.

0,2104 g entsprachen 10,9 cem $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}NBr_3$	Gefunden
Br	61,51	61,31
Br'	41,01	41,41

2) *Perbromid* $CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_3Br.Br_4$. Giebt man zu einer Eisessiglösung von 4 g des eben beschriebenen Dibromids nochmals circa 2 g Brom, so scheidet sich ein braunrothes Oel aus, das bald zu derben Krystallen erstarrt. Dieselben wurden

abgesaugt, mit wenig Eisessig ausgewaschen und mehrmals zwischen Filterpapier, ohne sie zu zerdrücken, abgepresst. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen dunkelrothen Krystalle lag bei 45°.

0,2030 g entsprachen 15,00 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16}NBr_5$	
Br	58,15	59,10

An der Luft verliert das Perbromid rasch ein Molekül Brom und es hinterbleibt das sehr beständige Dibromid.

Das Tetrabromid giebt mit Brom in Eisessiglösung ein tief dunkelrothes Oel, das auch in Eiswasser nicht erstarrt. Beim Stehen an der Luft wird unter Bromabgabe das Tetrabromid zurückgebildet. Ohne Zweifel besteht das Oel aus brom-reicheren, niedrig schmelzenden Perbromiden.