Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium von
A. Claus in Freiburg i. B.

8. Bromirung der Brombenzoësäuren;

von *Ad. Claus und Aug. Reh**).

(Eingelaufen den 22. April 1891.)

Im Anschluß an die, in einem der vorhergehenden Aufsätze (diese *Annalen* **265**, 373) beiläufig gemachte, Bemerkung über die Bromirung der o-Brombenzoësäure theilen wir aus unserer, schon vor länger als 5 Jahren ausgeführten, Untersuchung kurz die folgenden Thatsachen mit.

Ueber die Gewinnung von höher bromirten Benzoësäuren durch directes Bromiren liegen nur die Angaben von Reinecke**) und von Hübner und Angerstein***) vor. Der Umstand wohl, daß die Bromirung über die m-Brombenzoësäure hinaus zu äußerst ungünstigen Resultaten führt; daß in Folge der, zur Einwirkung des Broms nöthigen, hohen Temperatur ein sehr gemischtes Reactionsproduct erhalten wird, aus dem sich nur mit sehr großer Mühe eine Dibrombenzoësäure und noch dazu in sehr schlechter Ausbeute isoliren läßt, — hat später, nach den bei vorläufigen Versuchen gemachten Erfahrungen, von der ernstlichen Wiederaufnahme dieser und ähnlicher Versuche abgeschreckt. Allein die Thatsache, daß das nach der Methode von Hübner und Angerstein isolirte Dibromproduct die (3-4)-Dibrombenzoësäure ist, muß unter der, zunächst nach den Angaben Reinecke's nicht zu vermeidenden, Voraussetzung,

*) August Reh, Inaug.-Dissertat., Freiburg i./B. 1886.

**) *Zeitschr. für Chemie* 1865, 116.

***) Diese *Annalen* **158**, 10.

daß diese Säure durch weiter gehende Bromirung aus der primär gebildeten m-Brombenzoësäure entstanden sei, nicht nur im höchsten Grad auffallen, sondern eventuell für den Werth unserer Substitutionsregeln bedenklich erscheinen. Das Eintreten des zweiten Bromatoms in die p-Beziehung zum Carboxyl und o-Beziehung zum ersten Brom, — während ihm die zum Brom p-ständige und zum Carboxyl o-ständige Stelle zur Substitution zugänglich ist, — widerspricht zweifellos den aus vielen bekannten Fällen für die Substitutionsfolge sich ableitenden Orientierungsregeln! Wir haben es uns daher, trotzdem unsere Versuche, soweit es sich um die Gewinnung und Isolirung reiner, einheitlicher Producte handelt, zu noch weit kläglicheren Resultaten führten, als sie die Beschreibung Hübner's befürchten liefs, nicht verdriessen lassen; die Reaction mit größeren Mengen (im Ganzen einmal mit 200 g und einmal mit 250 g) Benzoësäure zu studiren. — Dabei haben wir allerdings die Entstehung der m-p-Dibrombenzoësäure zweifellos bestätigt und es ist uns nach mehrmonatlicher Arbeit auch gelungen, im Ganzen einige Gramm dieser Säure im ganz reinen Zustand zu gewinnen: Andererseits aber folgt aus unseren Untersuchungen ebenso gewiß der Schlufs, daß der ganze Bromirungsvorgang, soweit er über die Bildung von m-Brombenzoësäure hinausgeht, ein ungemein complicirter, d. h. nach den verschiedensten Richtungen hin verlaufender ist, der durchaus nicht dazu berechtigt, die Bildung Eines der mannigfaltigen, entstehenden Producte zur Ableitung einer allgemein gültigen, den ganzen Vorgang beherrschenden Substitutionsregel herauszugreifen. Wenn man also die Entstehung der (3-4)-Dibrombenzoësäure aus primär gebildeter m-Brombenzoësäure als wirklich bewiesen gelten läßt, so beweist sie doch Nichts gegen die Richtigkeit unserer

Orientierungsregeln: Vielmehr läßt es sich mit diesen gerade recht gut in einfachen Zusammenhang bringen, daß die Einwirkung von Brom in diesem Fall einen so unregelmäßigen, oder besser gesagt vielseitigen Verlauf nimmt! Weil in der m-Brombenzoësaure die Orientirung durch die beiden vorhandenen Substituenten eine sich widersprechende ist, darum geht die Einwirkung des Broms erst bei so hoher Temperatur 210 bis 230° vor sich; sie besteht aber dann, unter diesen forcirten Umständen, nicht mehr in einer einfachen glatten Substitution, sondern es tritt auch durch indirecte Oxydation Abspaltung von Kohlensäure ein, daher die nicht unbeträchtliche Menge von Bromanil, und wohl mit unter dem Einfluß des so entstandenen größeren Druckes (der beim Oeffnen der Röhren stets vorhanden ist) erfolgt nun die regellose Substitution von Brom an allen möglichen Stellen der Benzoësaure! Diesem Bilde entspricht wirklich die Beobachtung, welche wir bei der Reaction von Brom und Wasser auf fertig gebildete m-Brombenzoësaure *) (allerdings mit bescheidenen Mengen) gemacht haben: Bromanil war in größerer Menge gebildet, und aus dem Gemisch der als Product erhaltenen gebromten Benzoësauren konnte, wenn nicht eine größere Menge des Aus-

*) Entsprechende Versuche haben wir auch mit m-brombenzoësaurem Silber, und zwar theils mit, theils ohne Wasser, ausgeführt, ohne zu einem anderem Resultat zu gelangen. — Auf den Aethylester der m-Brombenzoësaure wirkt Brom erst bei 200° im geschlossenen Rohr ein, concentrirt seine Wirkung aber auf den Aethylrest, so daß neben gebromten Aethylenen und sehr flüchtigen, äußerst stechend riechenden, tränenreizenden Umsetzungsproducten derselben wesentlich reine m-Brombenzoësaure als Reactionsproduct erhalten wird! — Bei der Einwirkung von Brom auf Benzotrichlorid unter Zugabe von Aluminiumpulver wurde beim Erhitzen eine Substitution am Benzolkern nicht erzielt, dagegen eine eigenthümliche Aluminiumverbindung erhalten. Claus.

gangsmateriales unverändert geblieben war, eine einzelne Säure als vorwiegend nicht isolirt werden; jedenfalls wird die (3-4)-Dibrombenzoësäure, wenn überhaupt, in geringerer Menge, als beim Bromiren der Benzoësäure, gebildet. Führt diese Beobachtung zu der Vermuthung, es möchte bei dem Bromiren der Benzoësäure im Rohr zuerst neben der m-, auch etwas p-Brombenzoësäure, und aus der letzteren dann hauptsächlich erst die m-p-Dibrombenzoësäure entstanden sein, so stimmt mit dieser Vermuthung eine andere von uns gelegentlich gemachte Beobachtung: Wenn man nämlich, analog der bekannten Darstellung von Dichlorbenzoësäuren, nascirendes Brom — durch Umsetzung von Kaliumbromat und Bromwasserstoff — in wässriger Lösung auf Benzoësäure zur Einwirkung bringt, so erhält man nicht unerhebliche Mengen p-Brombenzoësäure*) vom Schmelzpunkt 251°. — Wir haben diese Versuche immer nur in recht verdünnter Lösung und bei einer 70 bis 80° nicht übersteigenden Temperatur ausgeführt und bei denselben so gut wie gar keine Dibrombenzoësäure erhalten! —

*) Bei der Chlorirung der Benzoësäure durch Kaliumchlorat und Salzsäure entstehen nach den wiederholten Untersuchungen von Beilstein einerseits und von mir andererseits zwei Dichlorbenzoësäuren, nämlich die m-p-Dichlor- und die o-m-Dichlor-Verbindung. Die Annahme, daß diese beiden Säuren durch Weiterchloriren von m-Chlorbenzoësäure entstünden, würde eine höchst auffallende und nach unsern heutigen Erfahrungen unwahrscheinliche Abweichung von der sonst gültigen Substitutionsfolge involviren, ist aber bis heute auch noch durch Nichts bewiesen: Im Gegentheil habe ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Bücher (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1623) nachgewiesen, daß o-Chlorbenzoësäure bei dieser Chlorirung entsteht, und damit ist die Entstehung der o-m-Dichlorverbindung erklärt! Ich glaube nun sicher, daß man unter Umständen (die Versuche lasse ich eben ausführen) auch die p-Chlorbenzoësäure wird erhalten können, und dann werden eben auch noch manche andere bisher räthsel-

Die Bromirung der o-Brombenzoësäure geht beim Erhitzen der letzteren mit Brom und viel Wasser im geschlossenen Rohr erst, wenn die Temperatur von 150 bis 160° eingehalten wird, richtig vor sich: Sie ist dann nach etwa 8 bis 10 stündiger Einwirkung beendet, während ja bei niederer Temperatur auch wohl Bromirung erfolgt, aber nur außerordentlich langsam verläuft. Die gebildete Säure ist die o-a.m-Dibrombenzoësäure, die leicht durch Umkrystallisiren des erhaltenen Rohproductes aus Alkohol rein in kleinen, perlmutterglänzenden Nadeln mit dem Schmelzpunkt 153° erhalten wird. — Die Säure, die sich durch Eintritt des zweiten Bromatoms in die zum ersten Bromatom o-ständige Metastellung zum Carboxyl aus der o-Brombenzoësäure ableitet, entsteht unter diesen Umständen nicht; ob sie bei der Bromirung der letzteren mit Kaliumbromat und Bromwasserstoffsäure unter bestimmten Umständen erhalten werden kann, darüber werden soeben Versuche ausgeführt. Wird die p-Brombenzoësäure mit Brom und viel Wasser im geschlossenen Rohr erhitzt, so bedarf es einer merklich höheren Temperatur für die Durchführung der Reaction: Nach zweitägigem Erhitzen der Röhren auf 180° ist kaum eine wahrnehmbare Einwirkung zu constatiren, wird aber die Temperatur auf 200° gesteigert, so ist nach etwa 10stündigem Einhalten derselben die Umsetzung im Wesentlichen eine vollständige. Geht also aus dieser Thatsache, wenn man sie mit dem für die Bromirung der

hafte Erscheinungen ihre einfache Erklärung finden: So habe ich z. B. bei der Verarbeitung großer Mengen, wobei die noch nicht genügend chlorirten Producte immer wieder in den neuen Chlorirungsprozeß eingeführt wurden, wiederholt bemerkt, daß wenn dieselben nahezu reine m-Chlorbenzoësäure geworden waren, sie die beim weiteren Chloriren Dichlorverbindungen nicht mehr lieferten.

Claus.

o-Brombenzoësäure festgestellten Resultat vergleicht, direct ohne Weiteres hervor, um wie viel leichter die Substitution eines zu dem schon vorhandenen Bromatom p-ständigen Wasserstoffatomes erfolgt, als, bei Unzugänglichkeit dieser p-Stellung, die eines o-ständigen Wasserstoffatomes — so haben unsere Versuche weiter ergeben, dafs unter den beschriebenen Umständen, wenn einmal die Bromirung der p-Brombenzoësäure durch Erreichung der nöthigen Temperatur eingeleitet ist, sie sich mit Vorliebe zugleich und auf einmal auf die beiden gleichständigen Wasserstoffatome (3) und (5) erstreckt! — Bei Anwendung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. p-Brombenzoësäure erhält man, freilich immer unter Entstehung von etwas Bromanil, in vorzüglicher Ausbeute die

p-di-m-Tribrombenzoësäure vom Schmelzpunkt 235° (uncorr.). — Bringt man nur 1 Mol. Brom auf 1 Mol. p-Brombenzoësäure zur Reaction, so bleibt ein grofser Theil der letzteren unverändert, während dieselbe (3-4-5)-Tribrombenzoësäure in reichlicher Menge, jedenfalls als Hauptproduct, entsteht: Ob dabei überhaupt auch (3-4)-Dibrombenzoësäure gebildet wird, oder etwa unter bestimmten Umständen in gröfserer Menge zur Entstehung gebracht werden kann, darüber müssen noch besondere Versuche entscheiden.

Um bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf die m-Brombenzoësäure die Reaction bis zum Verschwinden des Bromes (1 Mol.) ungefähr innerhalb eines Tages zu Ende zu bringen, bedarf es, wie schon früher erwähnt, einer Temperatur von 220 bis 230°: Und in diesen verschiedenen Temperaturen, welche für die drei isomeren Brombenzoësäuren zu ihrer Umsetzung mit Brom unter sonst nahezu gleichen Umständen erfordert werden, ist für die verschiedene Substituierbarkeit derselben ein directer Ausdruck gegeben.

Im Uebrigen geht aus dem Mitgetheilten mit Sicherheit hervor, dafs — in voller Analogie zu den Nitrirungsvorgängen — auch beim Chloriren und Bromiren der Benzoësäure die Substitution nicht nur auf die Metastellung zum Carboxyl beschränkt ist, sondern dafs sie sich — wenn nicht immer — so doch jedenfalls unter bestimmten Bedingungen auch auf die Orthostellung und die Parastellung erstreckt: Dafs bei der Einwirkung von nascirendem, aus Kaliumbromat und Bromwasserstoffsäure sich entwickelnden Brom unter den angegebenen Versuchsbedingungen *p*-Brombenzoësäure in verhältnifsmäfsig grofser Menge gebildet wird, dürfte vielleicht durch den Umstand bedingt sein, dafs diese Säure in 70 bis 80° warmem Wasser kaum löslich ist, daher bei ihrer Bildung sofort, wenigstens zum grofsen Theil, aus der Reactionsflüssigkeit ausgeschieden wird.

9. Nitrirung der Nitro-*p*-toluylsäuren;

von *Ad. Claus* und *J. Joachim* *).

Die zu unseren Versuchen dienende *o*-Nitro-*p*-toluylsäure haben wir aus dem entsprechenden Nitrotoluidin auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt: Wir waren damit noch beschäftigt, als die Arbeiten von Niementowski und Rozanski **) und etwas später von Noyes ***), über den gleichen Gegenstand erschienen. Wir begnügen uns daher, die folgenden Angaben zur Vervollständigung zu machen.

Die Verseifung des *o*-Nitro-*p*-tolunitrils geschieht

*) Joseph Joachim, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1890.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21, 1995.

***) Amer. Journ. **10**, 475.