

Sucht man aber nach dem Grund der verschiedenen Stabilität dieser Producte, so muß allerdings in erster Linie die *negative* Wärmetönung bei der Bildung derselben im Bromwasser, die *positive* im Chlorwasser in Betracht gezogen werden, denn es ist wohl kaum anders zu erwarten, als daß chemische Verbindungen, welche *nur unter Mitwirkung des Lichts* und zwar unter *Wärmeverbrauch* zustande kommen, leichter in den ursprünglichen Zustand zurückkehren als solche, welche unter *Energieverlust* gebildet werden, wobei noch bemerkenswerth ist, daß die Zersetzungsproducte sämmtlich farblos und somit unfähig sind, Lichtenergie aufzunehmen.

Schließlich scheint es mir nicht unwerth, hervorgehoben zu werden, daß sich sowohl beim Chlor- als beim Bromwasser das durch das Licht gestörte Gleichgewicht im Sinne einer *positiven* Wärmetönung wieder herzustellen sucht: im Bromwasser unter immer wiederkehrender Rückbildung von Brom und Wasser, im Chlorwasser durch Bildung der bekannten Zersetzungsproducte.

Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium der
Universität Tübingen.

Ueber Eisenverbindungen als Bromüberträger;
von *Adolf Scheufelen* *).

(Eingelaufen den 8. October 1885.)

Seitdem Hugo Müller**) im Jahre 1862 die werthvolle Entdeckung machte, daß die Chlorsubstitutionen bei

*) Inaug.-Diss. Tübingen, 1885.

) Chem. Soc. Journ. 1862, **15, 41.

Gegenwart von Jod viel rascher und regelmässiger erfolgen als durch Chlor allein, hat man eine Reihe von Körpern kennen gelernt, welche dieselbe Function in erhöhtem Grade zu erfüllen vermögen und die man kurzweg als Chlorüberträger zu bezeichnen pflegt. Als solcher wurde von H. Müller neben Jod auch Antimonpentachlorid empfohlen*).

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer machten Aronheim**) und später Page***) Versuche mit Molybdänpentachlorid als Chlorüberträger, das lobhaft einwirkt, eine sehr gleichförmige, stufenweise Chlorirung bewirkt und leicht aus dem Reactionsproduct entfernt werden kann. Nach Page wirkt das luftbeständigere Trichlorid an und für sich nicht chlorirend, wohl aber das durch Aufnahme von Chlor aus ihm gebildete Molybdänpentachlorid. Beide können aber nur zum Chloriren von Körpern der *aromatischen* Reihe benutzt werden.

Page †) prüfte aufser den Chloriden des Molybdäns auch diejenigen vieler anderen Elemente, nämlich Cu, Al, Tl, Sn, Pb, Ti, P, As, Bi, Cr, W, S, Mn, Fe, Co, Ni. Als Chlorüberträger erwiesen sich aufser den schon erwähnten Chloriden nur Fe_2Cl_6 , Al_2Cl_6 , TiCl_4 und TiCl_3 . Unter diesen übt das Eisenchlorid, wie Page durch vergleichende Untersuchungen feststellte, den kräftigsten Einfluss auf den Gang der Substitution aus. Während 30 g Nitrobenzol mit 10,43 g Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nur 14,18 pC. Chlor aufnahmen, bewirkten unter denselben Bedingungen schon 2,08 g Eisenchlorid die Aufnahme von 39,67 pC. Chlor.

*) a. a. O.; vgl. auch Beilstein und Geitner, diese Annalen **189**, 334; Ruoff, Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 1486.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3, 1400.

***) Tübinger Inaugural-Dissertation 1883 und diese Annalen **225**, 199.

†) a. a. O.

Außerdem hat Eisenchlorid den Vorzug, daß es ein leicht zu gewinnendes und käufliches Präparat ist.

Als Bromüberträger hat man bis vor kurzem nur Jod angewandt; erst in neuerer Zeit hat Gustavson*) mit Aluminiumbromid die Bromirung des Benzols und seiner Homologen durchgeführt. Ferner haben Hell und Gantter**) Fettsäuren mittelst amorphen Phosphors bromirt.

Da nach den überraschenden Resultaten von Page nun aber zu erwarten war, daß auch von allen Metallbromiden das Eisenbromid der wirksamste Bromüberträger sein würde, habe ich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer die Wirksamkeit des Eisenbromids in dieser Richtung geprüft. Erst im Verlaufe meiner Untersuchungen fand ich, daß Eisenbromid durch Eisenbromür ersetzt werden kann, und daß es noch vortheilhafter ist, an Stelle beider Eisenchlorid anzuwenden***).

Am besten mußte sich der Einfluß des Eisenbromids bei der Bromirung des Nitrobenzols zeigen, weil dieses bis jetzt allen Bromirungsversuchen widerstand. Außer Nitrobenzol zog ich noch die drei isomeren Nitrotoluole, Nitronaphtalin und Benzol in den Kreis meiner Untersuchung.

Die organischen Körper, welche zur Verwendung kamen, waren alle sehr rein und wurden vor dem Gebrauch immer gut getrocknet, da die Feuchtigkeit vollständig ausgeschlossen werden muß. Um das Brom zu trocknen, schüttelt man es in einem Scheidetrichter mit concentrirter Schwefelsäure und

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 971.

) Dasselbst **14, 891.

***) Nachdem diese meine Arbeit bereits abgeschlossen und vollständig redigirt war, erschien eine vorläufige Mittheilung des Herrn Willgerodt (Journ. f. pr. Chem. N. F. **31**, 539), der ebenfalls im Anschluß an die Arbeit von Page die Bromübertragung durch Eisenverbindungen untersucht hat.

füllt es nach eintägigem Stehen in eine graduirte Bürette mit eingeschlifftem Glasventil ein. Auf diese Art kann man die berechneten Quantitäten Brom einfach abmessen und sie ohne Verlust und Belästigung durch Dämpfe in eine Einschließröhre oder einen Kolben zu dem organischen Körper fließen lassen. Eisenbromid und Eisenchlorid müssen ihrer großen Hygroscopicität wegen in kleinen verschlossenen Glasröhren abgewogen und rasch umgefüllt werden.

Die erste Aufgabe war nun, wasserfreies Eisenbromid und Eisenbromür darzustellen.

I. Darstellung von Eisenbromür und Eisenbromid.

In der Literatur*) finden sich keine näheren Angaben über die Bereitung von wasserfreiem Eisenbromid. Seit Löwig das Brom im Jahre 1829 in größerer Menge darstellte und das Verhalten desselben gegen Eisen studirte**), ist wenig mehr darüber gearbeitet worden. Als ich mittelst eines Stromes trockener Kohlensäure die Dämpfe von trockenem Brom über dünnen Eisendraht (s. g. Blumendraht) leitete, welcher in einer Verbrennungsröhre im Glaser'schen Ofen erhitzt wurde, ging die Verbindung des Broms mit dem erhitzten Eisen unter Erglühen vor sich. Ich erhielt aber nur grünlichgelbe, glimmerartige Schuppen von Eisenbromür, welche schwer sublimirbar sind, sich daher theils im erhitzten Theil des Rohres, theils sehr nahe demselben ansetzen und in Folge dessen sehr leicht eine Verstopfung herbeiführen. Am Ende der Röhre setzte sich nur wenig einer amorphen braunen Masse von Eisenbromid ab. Bei diesem Verfahren bildet sich also fast nur Bromür, während nur kleine Mengen

*) Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie, 6. Auflage, S., 352.

**) C. Löwig, das Brom und seine chemischen Verhältnisse, Heidelberg 1829, S. 130 ff.

von Bromid entstehen, auch wenn man einen grossen Ueberschuss von Brom anwendet und die Reaction bei verschiedenen Temperaturen ausführt. Ich fand es daher zweckmässig, zunächst grössere Mengen von Eisenbromür zu bereiten und aus diesem das Bromid darzustellen.

Zu diesem Zweck nimmt man statt der erwähnten Verbrennungsröhre eine weite Porcellanröhre, welche in einen Ofen mit Kohlenfeuerung gelegt wird, so dass sie auf beiden Seiten etwa handbreit hervorragt. In das eine Ende derselben mündet eine Retorte, in deren Tubus ein Tropftrichter für Brom und ein Glasrohr zum Einleiten von Kohlensäure eingesetzt ist. Zur Aufnahme des Einwirkungsproductes schneft sich an die Röhre ein weiter gläserner Vorstofs, der verjüngt in ein längeres Glasrohr mündet, welches auf der anderen Seite mit einer Vorlage für überdestillirendes Brom in Verbindung steht. Die einzelnen Theile des Apparats müssen an den Verbindungsstellen sorgfältig gedichtet und vor der Zusammensetzung gut getrocknet werden. Es ist zweckmässig, der Porcellan- und Glasröhre in der Richtung des Bromstroms etwas Fall zu geben, während der Hals der Retorte ansteigen muss, damit nicht tropfbares Brom in Berührung mit der erhitzten Röhre kommt. Man füllt nun zuerst den Apparat mit trockener Kohlensäure, bringt das Kohlenfeuer in schwache Gluth und lässt Brom in die angemessen erwärmte Retorte eintropfen. Das entstehende Eisenbromür sublimirt in den aus dem Ofen hervorragenden Theil der Porcellanröhre und in den daran sich anschliessenden Vorstofs. Nachdem etwas mehr als die berechnete Menge Brom durchgeleitet, vertreibt man die den Apparat füllenden Bromdämpfe durch einen raschen Strom trockener Kohlensäure.

Das Eisenbromür bildet grünlichgelbe, glimmerartige Schuppen, schmilzt bei hoher Temperatur und erstarrt zu einer gelblichweissen Masse von krystallinischem Bruch. An

der Luft bedeckt es sich allmählich mit einer braunen Schicht und zerfließt nach längerer Zeit, indem es Wasser anzieht.

Um Eisenbromid darzustellen bringt man das fein gepulverte Eisenbromür in eine Einschließröhre, fügt dazu die doppelte Menge trockenen Broms und zieht die Röhre vor dem Gebläse so aus, daß sie vor und über der Capillare noch einige als Schlauchansätze dienende Erweiterungen erhält, damit sie vor dem Zuschmelzen und später nochmals luftleer gemacht werden kann. Die Reaction wird im Vacuum vorgenommen, damit das Eisenbromür dem oxydirenden Einfluß der Luft entzogen ist. Um bei dem Evacuiren Verlust an Brom zu verhüten, bringt man es durch eine Kältemischung vorher zum Gefrieren. Erhitzt man die Röhre 6 Stunden auf 170 bis 200°, so finden sich in derselben nach dem Erkalten schöne glänzende, wohl ausgebildete sechsseitige Tafeln von Eisenbromid. Je größer der Ueberschuß des angewandten Broms ist, desto schöner werden die Krystalle. Eisenbromid scheint sich bei hoher Temperatur in Brom zu lösen und daraus zu krystallisiren. Man läßt das überschüssige Brom abtropfen, taucht die Röhre in heißes Wasser von 70° und entfernt die in ihr zurückbleibenden Bromdämpfe durch wiederholtes Evacuiren mittelst einer gläsernen Wasserstrahl-luftpumpe.

Das Eisenbromid bildet braune, grünschillernde, metallglänzende, blätterartig aufeinander gelagerte sechsseitige Tafeln, welche aber nicht dem hexagonalen System angehören, sondern rhombisch zu sein scheinen. Es ist äußerst hygroskopisch. In Wasser löst es sich unter Wärmeentwicklung mit einer der Eisenchloridlösung ähnlichen Farbe. In Aether und Alkohol ist es ebenfalls leicht löslich; die ätherische Lösung hat das Aussehen von Brom.

Versucht man das Eisenbromid zu sublimiren, so zerfällt es in Brom und Eisenbromür. Wird der Versuch in einer

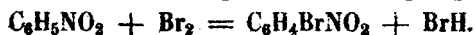
zugeschmolzenen und evacuirten Glasröhre gemacht, so bilden sich beim Erhitzen Bromdämpfe und Eisenbromür, welche beim Abkühlen sich wieder zu Eisenbromid vereinigen. Es tritt hier eine Dissociation ein, deren einzelne Phasen durch den auffallenden Farbenwechsel sehr in die Augen springen.

II. Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol bei Gegenwart von Halogeneisen.

Schon Kekule*) versuchte im Jahre 1866 durch Bromirung von Nitrobenzol Nitrobrombenzole darzustellen. Indem er Nitrobenzol mit Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 250° erhitzte, erhielt er hauptsächlich Tetrabrombenzol und wenig Pentabrombenzol. Die Nitrogruppe war vollständig eliminirt worden; es trat Stickstoff aber kein Bromwasserstoff auf. Seit dieser Zeit hielt man es für aussichtslos, durch directe Substitution das so wichtige Metabromnitrobenzol zu erhalten und schlug zu dessen Darstellung indirecte, sehr weite Wege ein. Durch Anwendung eines Bromüberträgers gelingt es indessen leicht, Brom in das Nitrobenzol einzuführen.

A. Eisenbromid als Bromüberträger.

Ich machte diesen Versuch zunächst im offenen Gefäße. In ein Kölbchen, welches 50 g trockenes Nitrobenzol und 3 g Fe_2Br_6 enthielt und mit Rückflusskühler verbunden war, liefs ich durch einen Tropftrichter langsam 65 g Brom fliefsen, welche Quantität sich aus folgender Gleichung ergibt:



Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt keine Einwirkung; erhitzt man dagegen auf 100 bis 110°, so bildet sich ein schwacher Strom von Bromwasserstoff. Nach 20 Stunden unterbrach ich die Reaction, weil die Entwicklung von Brom-

*) Diese Annalen 137, 169.

wasserstoff sehr nachgelassen hatte. Das flüssige Einwirkungsproduct, welches durch Brom und Eisenbromid dunkel gefärbt war, wurde zur Entfernung des letzteren und der größeren Menge Broms mit Wasser gewaschen und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Zuerst destillirte etwas Brom und dann unverändertes Nitrobenzol ab. Schliesslich ging ein mit Wasserdämpfen viel weniger flüchtiges Oel über, das im Kühler zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte. In heissem Alkohol löste diese sich leicht und krystallisirte daraus in durchsichtigen grossen Blättern, welche durch den Schmelzpunkt $56,5^{\circ}$ und durch die Analyse sich als identisch mit m-Bromnitrobenzol erwiesen.

Eine Brombestimmung nach Carius ergab aus 0,3875 g Substanz 0,360 AgBr, entsprechend 0,1532 Br oder 39,54 pC. Br. Die Formel $C_6H_4BrNO_2$ verlangt 39,58 pC. Br.

m-Bromnitrobenzol wurde bisher am einfachsten nach der Methode von Wurster und Grubemann*) aus p-Brom-o-Nitranilin durch Elimination von NH_2 dargestellt; Griefs**) erhielt es aus m-Nitranilin durch Austausch des Amids gegen Brom.

Ueber die Eigenschaften des m-Bromnitrobenzols ist ausser seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol und Aether noch zu erwähnen, dass es sehr lange im geschmolzenen Zustand, ohne wieder fest zu werden, verharren kann; Berührung mit einem Krystall derselben Substanz hebt diesen Zustand der Ueberschmelzung rasch auf. Ebenso kann eine stark übersättigte alkoholische Lösung längere Zeit stehen bleiben, ohne dass Krystallisation eintritt.

Bei dem beschriebenen Versuch betrug die Ausbeute an reinem Bromproduct nur circa 25 pC. der theoretisch möglichen. Ich stellte deshalb neue Versuche in Einschlies-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 476.

**) Jahresbericht f. Chemie u. s. w. f. 1863, 423.

röhren an, welche mit je 10 g Nitrobenzol, 3 g Eisenbromid und 4,3 cbcm Brom beschickt wurden. Nach 3- bis 4stündigem Erhitzen auf 100 bis 110° wurde eine Röhre aufgeblasen und starke Entwicklung von Bromwasserstoff constatirt; nach weiterer 6 stündiger Einwirkung bei der gleichen Temperatur hatte sich nur wenig Gas gebildet. Der Inhalt der Röhre bestand aus einer homogenen dunklen Flüssigkeit. Da ich an ihrer Farbe nicht erkennen konnte, ob die Reaction beendet sei, erhitze ich noch weitere 6 Stunden auf 110 bis 120°; beim Oeffnen entwich indessen kein Bromwasserstoff mehr. Das Einwirkungsproduct, mit Wasser gut ausgewaschen und im Dampfstrom destillirt, gab nur wenig unverändertes Nitrobenzol; das Hauptproduct war reines Nitrobrombenzol, circa 65 pC. der theoretisch möglichen Ausbeute. Nach der Destillation blieb ein kleiner, nicht flüchtiger, schwarz gefärbter Rückstand übrig, auf welchen ich unten zurückkommen werde.

Eine in der oben angegebenen Weise gefüllte Röhre wurde ohne Unterbrechung 30 Stunden auf 120° erwärmt. Beim Oeffnen zeigte sich auffallenderweise auch nicht der geringste Druck und doch war, wie ich bei dem Auslaugen des Reactionsproducts mit Wasser sah, so gut wie alles Brom verschwunden. Behandelt man das resultirende schwarz gefärbte Oel genau wie im vorstehenden Fall, so erhält man neben wenig Nitrobenzol hauptsächlich Metabromnitrobenzol und einen mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, schwarzen, organischen Körper, dessen Menge sich im Vergleich zu obigem Versuch vermehrt hat. Befreit man ihn durch Behandeln mit nicht viel Aether von färbenden Bestandtheilen, löst in kochendem Alkohol und kocht die Lösung längere Zeit mit Thierkohle, so erhält man ihn in feinen, nur wenig röthlich gefärbten Nadelchen, welche nicht ganz glatt bei 111° schmelzen. Die Krystalle hatten das Aussehen von gebromten Anilinen; ich machte deshalb den Versuch, dieselben in con-

centrirter Salzsäure zu lösen, in welcher Tribromanilin noch löslich ist. Es ging aber von der Substanz nur wenig in Lösung; beim Erkalten und Versetzen mit Wasser schied sich ein unbedeutender flockiger Niederschlag ab. Der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte den Schmelzpunkt 113 bis 114°. Durch vorsichtige Sublimation erhielt ich feine glasglänzende Nadeln, welche bei 114,5° schmolzen und welche durch die physikalischen Eigenschaften und die Analyse als Tetrabromanilin von der Stellung ($\text{NH}_2 : \text{Br}_4 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$) charakterisirt wurden.

0,1498 g gaben 0,275 AgBr, entsprechend 0,1169 Br oder 78,14 pC. Br.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{HBr}_4\text{NH}_2$	Gefunden
Br	78,22	78,14.

Für vorliegendes Tetrabromanilin giebt Körner*) den Schmelzpunkt 115,3° an; er erhielt es durch Bromiren von Metabromanilin.

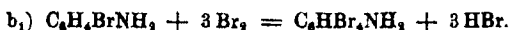
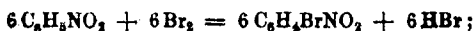
Wären gleichzeitig Monobrom- und Dibromaniline entstanden, so würden diese mit dem auftretenden Bromwasserstoff in Wasser lösliche Salze geben und müßten sich daher in den Waschwässern finden. Aus diesen schied Soda nur Eisenoxydhydrat ab; und als die Lösung sammt Niederschlag im Dampfstrom destillirt wurde, ging nur klares Wasser über. Da Monobrom- und Dibromanilin mit Wasserdämpfen, wenn auch nur in Spuren flüchtig sind, so folgt aus dieser Beobachtung, dafs sie nicht entstanden waren.

Das Auftreten des gefundenen Tetrabromanilins steht ohne Zweifel in ursächlichem Zusammenhang mit dem bei längerer Versuchsdauer vollständigen Verschwinden des Bromwasserstoffs, indem dieser die Nitrogruppe reducirt. Da Körner dasselbe Tetrabromanilin ($\text{NH}_2 : \text{Br}_4 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$) nur durch Bromiren von m-Bromanilin und nicht von Para-

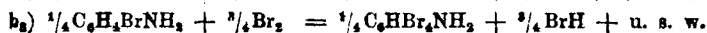
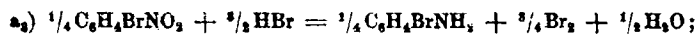
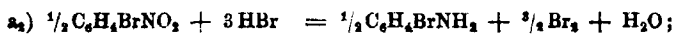
*) Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1875, 343.

bromanilin erhielt, so ist anzunehmen, daß zunächst aus Nitrobenzol durch Substitution des Broms *m*-Bromnitrobenzol entsteht, und daß erst dieses durch den auftretenden Bromwasserstoff zu *m*-Bromanilin reducirt wird, aus welchem durch weitere Bromirung Tetrabromanilin sich bildet. Denn, würde ein Theil des Nitrobenzols direct zu Anilin reducirt und dann erst bromirt, so würde sich nach bekannten Regeln zunächst *p*-Bromanilin und dann weiter Tribromanilin ($\text{NH}_2 : \text{Br}_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) bilden, aber es würde nicht mehr gelingen, Brom in eine Metastellung zur Amidogruppe zu bringen *). Dies wird auch bestätigt durch die Untersuchung von Baumhauer, welcher durch Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure auf Nitrobenzol bei 190° Dibromanilin ($\text{NH}_2 : \text{Br}_2 = 1 : 2 : 4$) und Tribromanilin ($\text{NH}_2 : \text{Br}_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) erhielt **).

Wir können daher die oben ausgesprochene Annahme als erwiesen betrachten und die Umsetzung durch folgende Gleichungen darstellen :



Der immer wieder von neuem entstehende Bromwasserstoff wirkt auf einen anderen Theil Bromnitrobenzols reducirend und bromirend ein :



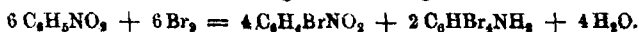
Von 6 Molekeln Bromnitrobenzol werden :

$$1 + \frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^3 + \dots \left(\frac{1}{2}\right)^\infty = \frac{1 - \left(\frac{1}{2}\right)^\infty}{1 - \frac{1}{2}} = 2$$

*) Neville und Winther, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, 962; Langer, diese Annalen 215, 104.

***) Diese Annalen Suppl. 7, 204.

2 Molekel in Tetrabromanilin übergeführt. Die Umsetzung kann daher in folgender Gleichung zusammengefasst werden :



Die höchst mögliche Ausbeute an Nitrobrombenzol kann somit, wenn aller Bromwasserstoff verschwindet, nur 66,6 pC. betragen, also soviel, wie wirklich erhalten wurde.

Läfst man aber den auftretenden Bromwasserstoff von Zeit zu Zeit entweichen, so erhält man ein besseres Resultat. Seine reducirende Wirkung wird, wie spätere Versuche zeigen, ganz umgangen, wenn man die Bromsubstitution bei 60 bis 70° bewerkstelligt.

B. Eisenbromür als Bromüberträger.

Da Eisenbromür sich im geschlossenen Rohr so leicht mit Brom in Eisenbromid umsetzt, so lag es nahe, Eisenbromür statt Eisenbromid anzuwenden.

Bei diesen Versuchen gab ich aufser der für die Bromirung des organischen Körpers erforderlichen Menge noch so viel Brom hinzu, als zur Ueberführung des zugesetzten Eisenbromürs in das Bromid nöthig war. Z. B. nahm ich zur Bromirung von 10 g Nitrobenzol 13 g Brom zur Bildung des Monobromproducts, 2 g Eisenbromür und zur Ueberführung desselben in das Bromid aufserdem noch 0,8 g Brom. Die Bromirung von Nitrobenzol und Nitrotoluol wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei Anwendung von Eisenbromid ausgeführt und ergab auch dasselbe Resultat. Es ist ohne Zweifel weit bequemer, das luftbeständigere Bromür als Bromüberträger zu verwenden, als das äufserst hygroskopische Bromid. In allen Fällen muß Eisenbromür in fein gepulvertem Zustand zur Verwendung kommen. Hat man feste Körper zu bromiren, so mengt man diese am besten mit Eisenbromür durch Zusammenreiben in einer Schale.

Ehe ich diese Versuche näher beschreibe, will ich der

besseren Uebersicht wegen die Versuche über die Bromirung von Nitrobenzol bei Gegenwart von Eisenchlorid hier anschliessen, obgleich ich erst gegen den Schlufs meiner Untersuchungen Eisenchlorid als Bromüberträger benutzt habe.

C. Eisenchlorid als Bromüberträger.

Versuch I. 10 g trockenes Nitrobenzol, 2 g Eisenchlorid und 4,3 cbcm getrocknetes Brom wurden in eine Röhre eingefüllt, wobei sich die Mischung etwas erwärmte. Nach 12 stündiger Einwirkung bei 100° entwich beim Abblasen der Röhre eine beträchtliche Menge Halogenwasserstoff. Der Inhalt, welcher beim Schütteln mit Wasser krystallinisch erstarrte, wurde mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das übergehende Oel wurde von Anfang an fest und bestand wieder aus Bromnitrobenzol.

Wollte ich Eisenchlorid als Bromüberträger empfehlen, so mußte ich vor allen Dingen bestimmen, ob es nicht etwa die Bildung chlorhaltiger organischer Nebenproducte veranlassen würde. Wenn sich Chlornitrobenzol gebildet hätte, so wäre dieses, weil es leichter flüchtig als Bromnitrobenzol, in dem ersten Theile, der mit Wasserdämpfen überging, enthalten. Ich nahm nun davon eine Probe und schloß sie nach der Methode von Carius mit Salpetersäure und dem erforderlichen Silbernitrat in eine Röhre ein. In dem auf diese Weise erhaltenen Halogensilber bestimmte ich indirect das Verhältniß von BrAg und ClAg :

Angewandt	0,1455 g
Nach dem Glühen im Chlorstrom	0,1112 g
Glühverlust	0,0348 g
Für reines Bromsilber hätte derselbe betragen müssen	<u>0,0345 g</u>
Differenz	0,0002 g.

Hieraus folgt, daß bei Anwendung von Eisenchlorid keine chlorhaltigen organischen Nebenproducte entstehen. Die Aus-

heute an Bromnitrobenzol war bei diesem Versuch eine gröfsere, als bei Anwendung von Eisenbromür oder Eisenbromid; sie betrug circa 80 pC. der theoretischen. Nach der Destillation des Reactionsproducts mit Wasserdämpfen blieb nur ein geringer schwarzer organischer Rückstand übrig, welcher durch seine Eigenschaften als Tetrabromanilin identificirt wurde.

Versuch 2. Um zu sehen, ob die reducirende Wirkung des Bromwasserstoffs bei niedriger Temperatur weniger zur Geltung komme, habe ich eine Röhre mit 10 g Nitrobenzol, 13 g Brom und 1 g Eisenchlorid 12 Stunden auf 60 bis 70° erwärmt. Das Reactionsproduct, welches nach dem Waschen mit Wasser nur wenig gelb gefärbt war, ging vollständig mit Wasserdämpfen über und bestand aus reinem Bromnitrobenzol. Die Ausbeute kam der theoretischen sehr nahe, denn unter diesen Bedingungen entstand kein Bromanilin. In Bezug auf die praktische Verwendbarkeit dieser Darstellungsmethode von m-Bromnitrobenzol bemerke ich noch, dafs auf eine dickwandige, 150 cbcm fassende Röhre 25 g Nitrobenzol und 32,5 g Brom genommen werden können, ohne dafs bei einem berechneten Druck von 37 Atmosphären eine Explosion zu befürchten ist.

Versuch 3. Es blieb noch die Frage zu beantworten, ob bei der Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol bei Gegenwart von Eisenchlorid dieses am Schlufs unverändert zurückbleibe, und ferner, ob der sich entwickelnde Halogenwasserstoff Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff sei. Um hierüber Aufschlufs zu erhalten, wurden :

20 g Nitrobenzol oder 162,8 Mol. $C_6H_5NO_2$,

8,6 cbcm Brom „ 162,8 „ Br_2 ,

4,6 g Eisenchlorid „ 84 „ $(Fe_{1/3})Cl$

in eine Röhre eingeschlossen, welche auf die Seite 157 beschriebene Weise ausgezogen, luftleer gepumpt und zuge-

schmolzen wurde. Nach vierstündiger Einwirkung bei 100° nahm ich die Röhre aus dem Ofen, stülpte über die Capillare gut schließend einen dickwandigen Gummischlauch, welcher in Verbindung mit einem Absorptionsapparat *) für Halogenwasserstoff stand. Derselbe war aus einem Erlenmeyer'schen Glaskolben mit seitlichem Ansatzrohr und mehreren U-Röhren zusammengesetzt, in welchen sich Wasser als Absorptionsflüssigkeit befand. Evacuiert man den Absorptionsapparat und zerdrückt die Capillare im Schlauch mit einer Zange, so entweicht der Halogenwasserstoff aus der Röhre und wird vollständig absorbiert. Nachdem ich die Capillare wieder zugeschmolzen hatte, erwärmte ich die Röhre weitere 8 Stunden auf 100° und liefs das entstandene Gas wieder in den Absorptionsapparat treten.

Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen des in zwei Reactionsperioden gebildeten Brom- resp. Chlorwasserstoffs waren durch mitgerissenes Brom etwas gefärbt, trotzdem ich die Röhre vor dem Abblasen des Gases durch eine Kältemischung gut gekühlt hatte. Zur Entfernung des Broms wurde durch die auf 50 bis 60° erwärmten Lösungen Luft mittelst einer gläsernen Wasserluftpumpe gesaugt. Nach einer halben Stunde war alles Brom verschwunden und die Flüssigkeit zur Analyse geeignet.

I. Periode nach 4 stündiger Einwirkung.

Angewandt Ag'Cl + Ag''Br = 0,2030 g,

nach dem Glühen im Chlorstrom Ag'Cl + Ag''Cl = 0,1995 g,

Glühverlust Ag''Br — Ag''Cl = 0,0035 g,

Ag''Br = 0,0148 g, entsprechend Ag''Cl = 0,0113 g,

Ag'Cl = 0,1882 g.

Daraus berechnen sich :

ClH-Mol. 94,3 pC.

BrH-Mol. 5,7 "

*) Tübinger Inaugural-Dissertation von C. Kerez, S. 14, aus welcher demnächst in diesen Annalen ein Auszug erscheinen wird.

II. Periode nach weiterer 8 stündiger Einwirkung.

Angewandt	$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl} + \text{Ag}^{\text{II}}\text{Br} = 0,2612 \text{ g,}$
nach dem Glühen im Chlorstrom	$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl} + \text{Ag}^{\text{II}}\text{Cl} = 0,2591 \text{ g,}$
Glühverlust	$\text{Ag}^{\text{II}}\text{Br} - \text{Ag}^{\text{II}}\text{Cl} = 0,0021 \text{ g,}$
	$\text{Ag}^{\text{II}}\text{Br} = 0,0089 \text{ g, entsprechend } \text{Ag}^{\text{II}}\text{Cl} = 0,0068 \text{ g,}$
	$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl} = 0,2523 \text{ g.}$

Hieraus folgt :

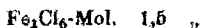
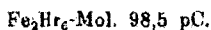
ClH-Mol. 97,4 pC.

BrH-Mol. 2,6 "

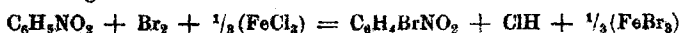
Um in dem Inhalt der Röhre das Verhältniß von Eisenchlorid zu dem entstandenen Eisenbromid zu bestimmen, wurde ein Theil des flüssigen Röhreninhalts rasch in eine flache Porcellanschale gegossen und in einen Exsiccator über Natronkalk und halb gelöschten gebrannten Kalk gestellt. Wird der Exsiccator evacuirt, so ist nach einigen Tagen aus dem organischen Körper, welcher inzwischen erstarrt ist, aller absorbirt gewesene Halogenwasserstoff entwichen. Die Abwesenheit desselben stellte ich auf folgende Weise fest. Ich behandelte eine Probe des Reactionsproducts mit Wasser, filtrirte die Lösung von der organischen Substanz ab und versetzte sie mit einem Tropfen sehr verdünnter Ammoniaklösung, worauf sofort eine Trübung von gefältem Eisenoxydhydrat sich bildete. Freies Brom konnte in der Flüssigkeit durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff nicht nachgewiesen werden. Aus dem Reactionsproduct wurde nun durch Wasser alles eingeschlossene Eisensalz ausgezogen und die mit verdünnter Salpetersäure sauer gemachte Lösung kurze Zeit gekocht, um gelöste Spuren von organischer Substanz mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Die Analyse der Flüssigkeit hatte folgendes Ergebniß :

Angewandt	$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl} + \text{Ag}^{\text{II}}\text{Br} = 0,2920 \text{ g,}$
nach dem Glühen im Chlorstrom	$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl} + \text{Ag}^{\text{II}}\text{Cl} = 0,2236 \text{ g,}$
Glühverlust	$\text{Ag}^{\text{II}}\text{Br} - \text{Ag}^{\text{II}}\text{Cl} = 0,0684 \text{ g,}$
woraus $\text{Ag}^{\text{II}}\text{Br} = 0,2887 \text{ g,}$	entsprechend $\text{Ag}^{\text{II}}\text{Cl} = 0,2203 \text{ g,}$
	$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl} = 0,0083 \text{ g.}$

Hieraus ergibt sich :



Wir finden hier die merkwürdige Thatsache, dafs bei dieser Reaction *das Eisenchlorid in das Bromid übergeführt wird und sein Chlor beinahe vollständig als Chlorwasserstoff abgibt*. Wenn man also soviel Eisenchlorid nimmt, als der Gleichung :

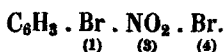


entspricht, d. h. auf $\text{Br}_2 \frac{1}{3}(\text{FeCl}_3)$ oder auf 3 g Brom 1 bis 1,1 g Eisenchlorid, so tritt fast nur Chlorwasserstoff auf, welcher auf die Nitrogruppe des Benzols bei 120° und wohl auch noch bei höherer Temperatur keine reducirende Wirkung ausübt. Um Monobromnitrobenzol darzustellen, braucht man nicht über 60° zu gehen, bei welcher Temperatur Bromwasserstoff nicht störend wirkt. Hier ist es also unnöthig, dafs man das oben angegebene Verhältnifs von Brom und Eisenchlorid einhält; dagegen habe ich es mit Vortheil bei der Darstellung von Dibromnitrobenzol gethan, welche ich bei 80° bewerkstelligte.

Versuch 4. Um zu bestimmen, in welchem Grade Wasser der Wirkung von Eisenchlorid hinderlich sein kann, beschickte ich eine Einschliessröhre mit 10 g Nitrobenzol, 2 g Eisenchlorid, 1 g Wasser und 12,9 g Brom und erhitzte sie zwölf Stunden auf 70° . Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck; beim Ausgiefsen des flüssigen Inhalts beobachtete ich, dafs noch sehr viel Brom vorhanden war. Bei der Destillation des Products mit Wasserdämpfen ging unverändertes Nitrobenzol im Volumverhältnifs 1 : 7 bis 1 : 8 mit Wasser über, während m-Bromnitrobenzol im Volumverhältnifs 1 : 30 mit Wasser flüchtig ist. In dem organischen Körper liefs sich kein Brom nachweisen. Wasser vermag daher die Wirkung des Eisenchlorids vollständig aufzuheben.

In dieser Thatsache könnte man einen scheinbaren Widerspruch mit den Resultaten des Versuchs auf S. 162 erblicken. In diesem Fall tritt allerdings erst in Folge der Reaction wenig Wasser auf, welches aber nicht im Stande ist, den Einfluß des Eisenchlorids zu neutralisiren. Es kommt hier wohl der Umstand in Betracht, daß durch den gleichzeitig entstehenden Bromwasserstoff das gebildete Wasser gebunden und dadurch der Einwirkung auf das Halogeneisen entzogen wird.

Paradibromnitrobenzol.



Zur Gewinnung dieser Verbindung wurden 14 g Monobromnitrobenzol vom Schmelzpunkt 56°, 11,2 g Brom, 4 g Eisenchlorid in eine Röhre eingeschlossen und 12 Stunden auf 75 bis 80° erwärmt. Beim Oeffnen derselben entwichen bedeutende Mengen von Halogenwasserstoff. Das flüssige Product wurde nach dem Waschen mit Wasser halbfest. Es wurde in eine Kältemischung gebracht und rasch abgesaugt, wobei sich noch etwas Oel abschied. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man Blättchen vom Schmelzpunkt 85,5°, welche leicht löslich in Aether und Alkohol sind.

0,1480 g Substanz lieferten 0,200 BrAg, entspr. 0,0851 Brom.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}_2$	
Br	56,92	57,18.

Schmelzpunkt und Analyse charakterisiren den vorliegenden Körper als p-Dibromnitrobenzol, welches von Riche, Bérard*) und später Kekulé**) durch Nitriren von p-Dibrombenzol dargestellt wurde.

*) Diese Annalen 133, 52.

**) Daselbst 137, 168.

Um diese Verbindung zu erhalten, kann man statt von Monobromnitrobenzol auch direct von Nitrobenzol ausgehen; man erwärmt dann zweckmäfsig erst auf 60°, läfst die Röhre aufblasen und beendigt die Reaction bei 80°.

Da ich Eisenchlorid erst gegen den Schlufs meiner Arbeit als Bromüberträger anwandte, so reichte mir die Zeit nicht mehr aus, die Perbromirung des Nitrobenzols durchzuführen. Einige Versuche, bei welchen ich 4 Molekeln Brom auf 1 Molekel Nitrobenzol bei Gegenwart von Eisenchlorid (auf 3 g Brom 1,3 g Eisenchlorid) einwirken liefs, zeigten, dafs nach 4 tägigem Erhitzen auf 80° wenig unverbrauchtes Brom vorhanden war. Das Reactionsproduct löste sich in kochendem Alkohol und bestand aus einem Gemenge mehrerer Körper. Da man das zu erwartende symmetrische Tetrabromnitrobenzol ($\text{NO}_2 : \text{Br}_4 = 1 : 2 : 3 : 5 : 6$) einfacher durch Nitriren von symmetrischem Tetrabrombenzol erhalten kann, für welches am Schlusse dieser Untersuchung eine einfache Darstellungsmethode angegeben ist, so haben obige Versuche für die praktische Gewinnung von symmetrischem Tetrabromnitrobenzol geringere Bedeutung.

II. Einwirkung von Brom auf die isomeren Nitrotoluole bei Gegenwart von Eisenbromür und Bromid.

Beilstein und Geitner*) zeigten, dafs Chlor mit Toluol bei Gegenwart von Jod selbst in der Wärme nur Chlortoluol und kein Benzylchlorid erzeugt. Ebenso fand Gustavson**), dafs bei Gegenwart von Aluminiumbromid Brom nur den Wasserstoff des Kerns der Carbüre $\text{C}_6\text{H}_{2n-6}$ ersetzt.

In Para- und Metanitrotoluol ist von Wachendorf***)

*) Diese Annalen 185, 266.

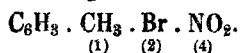
**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 971.

***) Diese Annalen 185, 266.

durch Bromiren in der Hitze für die Wasserstoffatome des Methyls Brom substituirt worden. Durch Anwendung von Eisenbromid oder Eisenbromür ist es nun auch möglich, Brom in den Kern der isomeren Nitrotoluole einzuführen. Eisenchlorid übt ohne Zweifel auch hier den gleichen Einfluss wie Eisenbromid aus.

A. Bromirung von Paranitrotoluol.

o-Brom-p-nitrotoluol.



Dieses Bromderivat wird sehr leicht erhalten, indem man einige Röhren mit 10 g Paranitrotoluol, 2,5 g Eisenbromid und 11,7 g Brom beschickt. Statt Eisenbromid wird noch besser Eisenbromür genommen; es genügt schon 1 g Bromür auf 10 g Paranitrotoluol, welche in einer Reibschale innig zu mischen sind. Setzt man Brom zu dem Gemenge, so wird die Masse flüssig, Entwicklung von Bromwasserstoff findet indessen bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt. Wird aber 4 bis 5 Stunden auf 70° erwärmt, so entweichen beim Oeffnen der Röhre Ströme von Bromwasserstoff. Der krystallinisch erstarrte bromfreie Inhalt wird in einer Reibschale zerrieben, mit Wasser gut gewaschen und das resultirende, nur wenig braun gefärbte Krystallmehl im Dampfstrom destillirt. Es geht von Anfang an ein nur wenig flüchtiges Oel über, welches im Kühler sofort zu einem weissen krystallinischen Körper vom Schmelzpunkt 74° erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 77,5° erhalten wird, welche leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol sind.

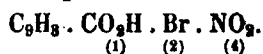
0,3185 g Substanz gaben 0,2762 AgBr, entspr. 0,1171 Brom.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{BrNO}_2$	
Br	36,99	36,80.

Die Ausbeute an reinem Bromparanitrotoluol betrug 94 pC. der theoretischen. Wie durch folgende Untersuchungen bestätigt wird, ist dieses Bromderivat identisch mit dem von Neville und Winther*) erhaltenen o-Brom-p-Nitrotoluol. Um dieses Präparat zu gewinnen, wird man die oben beschriebene Methode vorziehen.

Neville und Winther geben für ihr Präparat den Schmelzpunkt 74 bis 75° an, während das vorliegende Brom-p-nitrotoluol nur in rohem Zustande bei dieser Temperatur, gereinigt aber bei 77,5° schmilzt. Obschon bei dieser ziemlich nahen Uebereinstimmung die Identität beider Verbindungen sehr wahrscheinlich war, wünschte ich sie doch noch zu bestätigen und gleichzeitig zu constatiren, dafs das Brom nicht in die Methylgruppe des Paranitrotoluols getreten war und oxydirte daher mein Bromderivat zur Säure.

o-Brom-p-nitrobenzoësäure.



Als Oxydationsmittel wandte ich verdünnte Salpetersäure an (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,50 auf 2¹/₂ Vol. Wasser). Da in einem Kolben mit Rückflusskühler nach viertägigem Kochen von 6 g angewandtem Paranitrobromtoluol nur ¹/₂ g zur Säure oxydirt war, so wurde die Oxydation im geschlossenen Rohr mit derselben Salpetersäuremischung bei 130 bis 140° ausgeführt. Es ist zu empfehlen, nicht mehr als 3 g Nitrobromtoluol auf eine circa 120 cbcm fassende Röhre zu nehmen und diese auf ein Drittel ihres Volumens mit dem Oxydationsgemisch zu füllen. Unter diesen Bedingungen ist eine Explosion ausgeschlossen und die Oxydation ist in zwei Tagen vollendet. Der Verlauf der Reaction

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 418.

läßt sich sehr gut verfolgen. Das noch unveränderte, bei $77,5^{\circ}$ schmelzende Nitrobromtoluol erstarrt beim Erkalten der Röhre zu einem Kuchen, während die gebildete Säure in feinen Nadelchen aus der Salpetersäurelösung krystallisirt. Die überschüssige Salpetersäure gießt man von der gebildeten Nitrobrombenzoësäure ab, welche man durch Erwärmen mit Sodalösung in das leicht lösliche Natronsalz überführt. Nach dem Erkalten wird seine Lösung von wenig nicht oxydirtem Paranitrobromtoluol abfiltrirt und kurze Zeit gekocht, bis sich die letzten gelösten Spuren von demselben mit den Wasserdämpfen verflüchtigt haben. Aus dem Natronsalz fällt man die organische Säure mit Salzsäure als Krystallbrei aus, welcher abgesaugt und in kochendem Wasser wieder gelöst wird. Die Säure scheidet sich daraus in schönen langen prismatischen Nadeln ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in breiten Nadeln, welche bei 163 bis 164° schmelzen.

0,3928 g Substanz lieferten 22,4 cbcm N bei 24° und 730 mm Barometerstand. 0,343 g Substanz gaben 0,2595 AgBr, entsprechend 0,11046 Brom.

	Berechnet für $C_6H_3BrNO_2CO_2H$	Gefunden
N	5,71	6,03
Br	32,50	32,24.

Diese noch unbekannto o-Brom-p-nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 163 bis 164° ist leicht löslich in Aether und verdünntem Alkohol, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser; sie sublimirt schon von 155° an und bildet dann lange feine Nadeln, an welche sich häufig kleinere fächerartig anschließen.

Durch Kochen mit Baryumcarbonat führte ich die Säure in ihr Barytsalz über, welches in Wasser leicht löslich ist; erst bei dem Einengen der Lösung schied sich das Salz in Krusten ab. Ich untersuchte es nicht näher, sondern stellte aus ihm das Silbersalz dar, welches beim Versetzen der wäs-

serigen Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat als weißer lichtempfindlicher Niederschlag ausfiel. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wurde es in feinen weißen Nadelchen erhalten, welche kein Krystallwasser enthielten. Ich bestimmte in dem Salz das Silber durch Fällen als Chlorsilber.

0,521 g Substanz gaben 0,211 AgCl, entspr. 0,1688 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5BrNO_2CO_2Ag$	
Ag	30,58	30,50.

Um die Stellung des Broms in der vorliegenden Nitrobrombenzoësäure festzustellen, beabsichtigte ich dieselbe zu reduciren und durch Elimination der Amidogruppe in eine der bekannten Brombenzoësäuren überzuführen.

Die Reduction führte ich mit der berechneten Menge Zinn und concentrirter Salzsäure in der Wärme aus. Nachdem alles Zinn gelöst, verjagte ich die überschüssige Salzsäure und dampfte beinahe bis zur Trockne ein. Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und in die erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Zinn vollständig ausgefällt war. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und das Filtrat bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Beim Erkalten schied sich das chlorwasserstoffsäure Salz der Amidoverbindung in ein wenig röthlich gefärbten Schuppen aus. Dieselben wurden durch Absaugen rasch von der Lauge befreit, aus welcher durch Einengen noch weitere Mengen eines ähnlichen Körpers erhalten werden konnten. In diesen beiden Krystallisationen bestimmte ich den Chlorgehalt, nachdem ich sie zur Entfernung von anhaftender Salzsäure längere Zeit über gebrannten Kalk gestellt hatte.

I. Krystallisation.

0,6838 g Substanz gaben 0,4435 AgCl, entspr. 0,1097 Cl oder 16,04 pC. Cl.

0,3785 g Substanz lieferten 0,2445 AgCl, entspr. 0,0605 Cl oder 15,99 pC. Cl.

II. Krystallisation.

0,2297 g Substanz lieferten 0,1589 AgCl, entspr. 0,393 Cl oder 17,09 pC. Cl.

Für das salzsaure Salz der Bromamidobenzoësäure berechnet sich aber nur 14,05 pC. Cl, für das des Bromanilins dagegen 16,97 pC., während für den zweiten Theil der erhaltenen salzsauren Amidoverbindung 17,09 pC. Chlor gefunden wurde. In der That schied Sodalösung aus Proben beider Krystallisationen ein in Alkalien unlösliches Oel ab.

Ich versetzte deshalb das Gesamtproduct mit Sodalösung und destillirte das abgeschiedene Oel mit Wasserdämpfen über. In der nach der Destillation zurückgebliebenen klaren Lösung mußte sich das Natronsalz einer etwa noch vorhandenen Amidosäure finden. Die Flüssigkeit wurde eingedampft und mit Salzsäure versetzt, worauf sich ein salzsaures Salz in geringer Menge als krystallinisches, wenig röthlich gefärbtes Pulver ausschied, welches jedoch, über Kalk gestellt, 16,0 pC. Cl ergab. Um den Körper weiter zu reinigen, war die Menge zu gering.

Durch eine Kältemischung konnte ich das mit Wasserdämpfen flüchtige Oel nicht zum Erstarren bringen. Da dasselbe aus einem Anilin bestehen mußte, schritt ich zur Darstellung der Acetylverbindung, indem ich es in wenig Eisessig löste, mit Essigsäureanhydrid versetzte und zur Vollendung der Reaction auf dem Wasserbad erhitzte. Durch Wasser wurde die Acetylverbindung ölig abgeschieden. Neutralisirt man indessen die überschüssige Essigsäure mit Soda, so erstarrt das Oel zu einem Kuchen, welcher gut abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Nach dieser Reinigung bildet der Körper schöne weifse Nadeln vom Schmelzpunkt $87,5^{\circ}$, welche leicht löslich in Alkohol und Aether sind und sich durch die Analyse als Acetbromanilin erweisen.

0,2005 g Substanz gaben 0,1768 AgBr, entspr. 0,0754 Brom.

	Berechnet für $C_8H_7BrNHC_2H_5O$	Gefunden
Br	37,36	37,50.

o-Bromacetanilid schmilzt bei 99°, p-Bromacetanilid bei 165,4°. Für vorliegendes Acetbromanilid vom Schmelzpunkt 87,5° bleibt daher nur noch die Metastellung übrig.

Zur Bestätigung dieser Ansicht habe ich reines, bei 56,5° schmelzendes Metabromnitrobenzol mit Zinn und Salzsäure zu m-Bromanilin reducirt und letzteres in die Acetylverbindung übergeführt. Diese zeigte sich durch ihre Eigenschaften als identisch mit dem vorliegenden Acetbromanilid vom Schmelzpunkt 87,5°.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß sowohl die Brom-p-nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 163 bis 164°, als auch das entsprechende Brom-p-nitrotoluol Brom in Metastellung zur Nitrogruppe enthalten, wodurch die oben aufgestellten Formeln ihre Bestätigung finden.

Zu dem eigenthümlichen Verhalten dieser o-Brom-p-nitrobenzoësäure, mit Zinn und Salzsäure nicht in eine Bromamidobenzoësäure ($CO_2H : Br : NH_2 = 1 : 2 : 4$), sondern unter Abspaltung des Carboxyls in m-Bromanilin überzugehen, sind nur noch wenige analoge Fälle bekannt. Aus m-Dinitrobenzoësäure *) ($CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) entsteht m-Phenylendiamin bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, ebenso bei gleicher Behandlung aus Nitroptalsäure ($CO_2H : CO_2H : NO_2 = 1 : 2 : 4$) **) m-Amidobenzoësäure. In jedem dieser drei Fälle käme die sich bildende Amidogruppe in Parastellung zum Carboxyl zu stehen, zu welchem aber neueintretende Gruppen stets in Metastellung

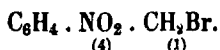
*) C. Wurster, Ber. d. d. chem. Ges. 7, 149; P. Griefs, daselbst 1225.

**) O. Miller, diese Annalen 208, 245.

treten. Durch diese sich widerstreitenden Kräfte scheint der Gleichgewichtszustand der Verbindung aufgehoben und das Carboxyl zum Austritt aus dem Benzolring gezwungen zu werden.

Da ich bei der Oxydation des Bromderivats von p-Nitrotoluol nur Bromnitrobenzoesäure erhielt, so ist damit der Beweis geliefert, dafs Brom bei Gegenwart von Eisenbromür ausschliesslich in den Kern des Toluols eintritt; doch mufs man darauf sehen, immer nur wasser- und oxydfreies Eisenbromür anzuwenden, wie folgender Versuch zeigt.

2) Paranitrobenzylbromid.

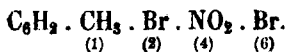


Ich brachte in eine Röhre 10 g Paranitrotoluol, 12 g Brom und 1 g Eisenbromür, welches durch Liegen an der Luft Feuchtigkeit angezogen und sich etwas oxydirt hatte. Nach 14stündigem Erhitzen auf 70 bis 80° entwich in grosser Menge Bromwasserstoff. Der flüssige Röhreninhalt erstarrte erst bei dem Behandeln mit Wasser zu einer weichen kristallinischen Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne glänzende weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 100° darstellte. Auf die Haut gebracht erzeugten sie wie Benzylchlorid einen brennenden Schmerz. Durch diese Eigenschaften ist dieser Körper als p-Nitrobenzylbromid identificirt, welches Wachen dorf*) durch Bromiren von p-Nitrotoluol im Rohr bei 130° erhielt.

Wir sehen daraus, dafs Brom unter denselben Bedingungen in die Seitenkette des Toluols tritt, wenn kein Eisenbromür oder wenn feuchtes oxydhaltiges angewandt wird.

*) Diese Annalen 185, 266.

3) o-Dibrom-p-nitrotoluol.



Zur Bereitung dieser Verbindung kann man entweder auf Paranitrotoluol 2 Molekeln Brom oder auf Monobromparanitrotoluol 1 Molekel Brom einwirken lassen. Auf 8 g Monobromnitrotoluol nahm ich 2 g Eisenbromür und mischte dieselben in einer Reibschale. Nach 10stündiger Einwirkung des Broms im Rohr bei 90° trat Bromwasserstoff auf. Der Inhalt war flüssig und nahm erst durch Waschen mit Wasser eine feste Consistenz an. Beim Destilliren im Dampfstrom ging ein sehr schwer flüchtiges Oel über, das erstarrte und nach wiederholtem Umkrystallisiren Nadeln vom Schmelzpunkt 57 bis 58° lieferte. Mit überhitzten Wasserdämpfen liefs sich indessen eine beträchtliche Menge in kurzer Zeit bei 120 bis 125° übertreiben. In Ermangelung eines dazu dienenden Apparats kann auch das Reactionsproduct durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden, wobei es sich aber leicht in Oelform abscheidet. Da ein geringer Theil sich sehr schwer in Alkohol löste, so wurde die Substanz zuerst mit wenig heifsem Alkohol extrahirt. Auf den Rückstand komme ich unten zurück.

Aus dem Auszug werden nach wiederholtem Umkrystallisiren Nadeln vom Schmelzpunkt 57 bis 58° erhalten, welche leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und heifsem Alkohol sind.

0,2768 g Substanz lieferten 0,354 AgBr, entspr. 0,1504 Brom.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{NO}_2\text{CH}_3$	
Br	54,22	54,55.

Vorliegendes Dibrom-p-nitrotoluol erweist sich als identisch mit dem von Neville und Winther*) dargestellten

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 972.

o-Dibrom-p-nitrotoluol vom Schmelzpunkt 56,8 bis 57°, welches sie auf umständlichem Weg erhielten.

Der in Alkohol schwer lösliche Theil des Reactionsproductes wurde in kochendem Alkohol gelöst. Noch aus der warmen Lösung krystallisirten asbestartige, wenig röthlich gefärbte, feine biegsame Nadelchen, welche nach öfterem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 225 bis 227° besaßen. Von diesem Producte erhielt ich nur 0,4 g an reiner Substanz. Nach der Lassaigne'schen Methode liefs sich darin Stickstoff nachweisen.

0,1107 g Substanz ergaben 0,196 AgBr, entsprechend 0,0835 Br oder 75,42 pC. Br.

Für Tetrabromnitrotoluol berechnet sich 70,63 pC. Brom, für Tetrabromtoluidin dagegen 75,63 pC. Br. Da der Schmelzpunkt auch auf das von Neville und Winther *) dargestellte Tetrabromtoluidin stimmt, so halte ich beide für identisch.

Der Bromwasserstoff wirkt demnach auch auf die Nitrogruppe des Toluols reducirend ein, aber in viel geringerem Mafse als auf Nitrobenzol. Wenn indessen die Bromirung von p-Nitrotoluol bei möglichst niedriger Temperatur, etwa bei 70°, durchgeführt wird, kann sehr wahrscheinlich die Bildung von Bromtoluidin vollständig vermieden werden.

B. Bromirung von Metanitrotoluol.

Das angewandte Metanitrotoluol stellte ich mir selbst in sehr reinem Zustand aus m-Nitro-p-toluidin durch Elimination der Amidogruppe mittelst Salpetrigsäureäther und Alkohol dar. Es ging innerhalb eines Grades über und erstarrte schon bei niederer Zimmertemperatur in zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Zur Darstellung des Monobromderivats beschickt man

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 420.

einige Röhren mit 10 g Metanitrotoluol, 2,5 g Eisenbromür und 12,6 g Brom. Nach zehnstündiger Einwirkung bei 70° entweicht beim Aufblasen der Röhren reichlich Bromwasserstoff. Der flüssige Inhalt bildet nach der Entfernung des Bromeisens ein etwas braun gefärbtes Oel, welches mit Wasserdämpfen äußerst schwer flüchtig ist und daher nicht aus dem leichter flüchtigen m-Nitrotoluol bestehen kann. Bringt man das ölige Product in eine Kältemischung, so geht es in eine halb feste Masse über. Durch rasches Absaugen kann der feste Theil von dem flüssig gebliebenen Theil getrennt werden. Dieser wird wieder zum Gefrieren gebracht, abgesaugt und das Verfahren so oft wiederholt, bis sich aus dem Oel in einer Kältemischung kein fester Körper mehr ausscheidet.

Das auf diese Weise gewonnene krystallinische Product ist in geringerer Menge vorhanden als das Oel. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in kleinen derben Krystallen erhalten, welche bei 78° schmelzen und durch die Analyse als Monobromnitrotoluol sich erweisen. Es ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und heifsem Alkohol, weniger in kaltem; mit Wasserdämpfen ist es nur schwer flüchtig.

0,1997 g Substanz gaben 0,1724 BrAg, entsprechend 0,0784 Brom.

	Berechnet für $C_6H_4BrNO_2CH_3$	Gefunden
Br	36,99	36,80

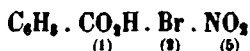
Wie aus dem folgenden Stellungsbeweise hervorgeht, ist dieses Brom-m-nitrotoluol identisch mit dem von Neville und Winther aus (a-)m-Nitro-o-toluidin durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom dargestellten (a-)o-Brom-m-nitrotoluol, dessen Schmelzpunkt sie zu 76,3° angeben. Da es überraschend erscheint, dafs in m-Nitrotoluol Brom in Parastellung zur Nitrogruppe trete, würde ich es für geboten gehalten haben, für die Identität obiger Nitrobromtoluole wei-

tere Beweise beizubringen, auch wenn ihre Schmelzpunkte sich vollständig gedeckt hätten.

Das oben erwähnte ölige Product, welches dunkel gefärbt war, destillirte mit überhitzten Wasserdämpfen bei 120° bis 125° als ein wenig braun gefärbtes Oel über. In einer Kältemischung konnte es indessen auch nach dieser Reinigung nicht zum Erstarren gebracht werden.

Um die Constitution dieser zwei durch Substitution aus *m*-Nitrotoluol erhaltenen Monobromderivate festzustellen, hielt ich es für das einfachste, dieselben zu den Säuren zu oxydiren.

(*a*-)o-Brom-*m*-nitrobenzoëssäure.



Diese Säure wird aus dem bei 78° schmelzenden Bromnitrotoluol durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (2¹/₄ Vol. Wasser auf 1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5) im Rohr bei 130° erhalten. Die entstandene Nitrobrombenzoëssäure wird mit Sodalösung in das leicht in Wasser lösliche Natronsalz übergeführt, geringe Mengen von unangegriffenem Nitrobromtoluol durch Filtriren entfernt, die Lösung des Natronsalzes durch Salzsäure zersetzt. So erhält man feine glänzende Nadelchen, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in lange Nadeln vom Schmelzpunkt 179 bis 180° übergehen.

0,3528 g Substanz lieferten 0,249 AgBr, entsprechend 0,10597 Br.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{BrNO}_2\text{CO}_2\text{H}$	
Br	32,50	32,58.

Diese Brom-*m*-nitrobenzoëssäure ist beinahe unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht löslich in Aether und verdünntem Alkohol.

Eine Nitrobrombenzoëssäure ($\text{CO}_2\text{H} : \text{Br} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 5$)

von gleichem Schmelzpunkt wurde von Burchard *) und von Rhalis **) durch Nitriren von o-Brombenzoësäure dargestellt. Da aber nur fünf von den zehn möglichen Nitrobrombenzoësäuren bekannt sind, so machte ich weitere Versuche, um die vorliegende Verbindung zu charakterisiren.

Versucht man, das Carboxyl der Benzoësäure durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr bei 230° abzuspalten, so verkohlt der organische Körper unter Entwicklung von schwefliger Säure. Durch Wasser allein wird die Säure sogar bei 280° noch nicht angegriffen. Ich stellte daher den Aethyläther dar, um denselben mit dem von Rhalis erhaltenen Aethyläther der in Betracht kommenden (a-)m-Nitro-o-brombenzoësäure zu vergleichen.

Zu diesem Zweck versetzte ich eine abgewogene Quantität der Säure in wässriger Lösung mit Ammoniak gerade bis zur Neutralisation und fügte die berechnete Menge Silbernitrat hinzu, worauf das Silbersalz als weißer, flockiger, lichtempfindlicher Niederschlag ausfiel.

Das gut getrocknete Silbersalz wurde in wenig Alkohol suspendirt und mit einem Ueberschuss von Jodäthyl digerirt. Aus der von dem gebildeten Jodsilber abfiltrirten Flüssigkeit destillirte ich auf dem Wasserbad Jodäthyl und Alkohol ab. Das zurückgebliebene Oel erstarrte beim Abkühlen zu einer festen Masse. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde dieselbe in feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 66° erhalten, welche die Analyse als den Aethyläther einer Bromnitrobenzoësäure bestätigte.

0,2242 g Substanz gaben 0,1526 AgBr, entsprechend 0,06495 Br.

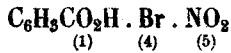
	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5NO_2BrCO_2C_2H_5$	
Br	29,18	28,97.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 560.

**) Diese Annalen 198, 109.

Rhali^s *) giebt für den Aethyläther der (a-)o-Brom-m-nitrobenzoësäure ($\text{CO}_2\text{H} : \text{Br} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 5$) 65 bis 66° als Schmelzpunkt an. Es stimmen also nicht nur die zwei fraglichen Nitrobromtoluole, sondern auch die entsprechenden Nitrobrombenzoësäuren und ihre Aethyläther im Schmelzpunkt überein, woraus hervorgeht, dafs das bei der Bromirung von m-Nitrotoluol erhaltene Monobromderivat vom Schmelzpunkt 78° das Brom wirklich in Parastellung zur Nitrogruppe enthält.

p-Brom-m-nitrobenzoësäure.



Durch Oxydation des flüssigen Brom-m-nitrotoluols wurde hauptsächlich diese Bromnitrobenzoësäure erhalten. Ich beobachtete dasselbe Verfahren wie bei den beschriebenen Oxydationen.

Die entstandene Säure war zu einem Kuchen erstarrt, nur wenige Krystallnadeln fanden sich in der Salpetersäurelösung. Durch Ueberführen der organischen Säure in das Natronsalz und Zerlegen desselben durch Salzsäure erhielt ich eine gelblich gefärbte, flockige Masse, welche keinen glatten Schmelzpunkt und ein nicht krystallinisches Aussehen besafs, so dafs ich daraus auf ein Gemisch mehrerer Bromnitrobenzoësäuren schliessen konnte, in dem wohl auch noch die aus festem Brom-m-nitrotoluol entstehende Säure vom Schmelzpunkt 179 bis 180° enthalten war. Da diese ein sehr leicht lösliches Barytsalz bildet und eine Probe des Säuregemisches ein schwer lösliches ergab, so führte ich das gesammte Product durch Digeriren mit kohlen-saurem Baryt in die Baryumsalze über, deren heifse Lösung wegen ihrer Schwerlöslichkeit rasch von überschüssigem Carbonat abfiltrirt

*) Diese Annalen 196, 111.

werden mußte. Aus der noch warmen Lösung krystallisirte in feinen Nadelchen ein Barytsalz aus, welches in wässriger Lösung mit Salzsäure zerlegt eine krystallinische organische Säure lieferte. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde sie in kleinen Blättchen erhalten, deren Reinheit die Analyse bestätigte.

0,187 g Substanz lieferten 0,1434 BrAg, entsprechend 0,06104 Br.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_5BrNO_2CO_2H$	
Br	32,50	32,60.

Diese Brom-m-nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 198 bis 199° krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen, welche schiefe monokline Säulen bilden; sie ist leicht löslich in Aether und verdünntem Alkohol, schwer löslich in Wasser. Ihr Barytsalz stellt in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln dar. Durch diese Eigenschaften erweist sie sich als identisch mit der von Hübner *) durch Nitriren von p-Brombenzoësäure erhaltenen p-Brom-m-nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 199°.

Die Lauge der Barytsalze ergab neben einem harzigen Product ein leicht lösliches Salz in so geringer Menge, dafs es nicht weiter verarbeitet werden konnte.

Durch Bromiren von m-Nitrotoluol bilden sich demnach (a-)o-Brom-m-nitrotoluol vom Schmelzpunkt 78° ($CH_3 : Br : NO_2 = 1 : 2 : 5$) und p-Brom-m-nitrotoluol, welches ich flüssig erhielt, weil es ersteres noch eingeschlossen enthielt.

p-Brom-m-nitrotoluol entsteht auch durch Nitriren von p-Bromtoluol. Neville und Winther **) geben den Schmelzpunkt 31 bis 32° an. Beilstein und Kuhlberg ***) stellten denselben Körper aus nitrirtem p-Toluidin durch

*) Diese Annalen 143, 248.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 972.

***) Diese Annalen 150, 344.

Austausch der Amidogruppe gegen Brom dar und beobachteten für ihr Präparat den Schmelzpunkt 33 bis 34°.

C. Bromirung von Orthonitrotoluol.

Das mir zur Verfügung gestellte Orthonitrotoluol destillierte bei Tübinger Barometerstand von 217 bis 221° über. Im geschlossenen Rohr erwärmte ich 3,3 g o-Nitrotoluol, 1,1 g Eisenbromid und 4 g Brom 10 Stunden auf 80°, worauf beim Öffnen der Röhre Bromwasserstoff entwich. Das durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigte und über gebranntem Kalk getrocknete ölige Product erstarrte theilweise in einer Kältemischung von — 20°, wurde indessen bei der geringsten Temperaturerhöhung wieder flüssig. Eine qualitative Bestimmung ergab, dafs das Oel ein Bromproduct war.

Ich mußte mich mit diesem Versuch begnügen, da mir zu weiteren Untersuchungen das Ausgangsmaterial fehlte.

IV. Einwirkung von Brom auf (α)Nitronaphtalin.

Die Einwirkung von Brom auf (α)Nitronaphtalin hat zuerst Guareschi *) näher untersucht; er erhielt ein bei 122,5° schmelzendes Bromnitronaphtalin, in welchem Brom und Nitrogruppe auf die beiden das Naphtalin bildenden Benzolreste vertheilt sind. Nach meinen Untersuchungen war es nicht unwahrscheinlich, dafs durch Bromirung bei Gegenwart von Eisenbromid eine andere isomere Bromnitroverbindung entstände.

Ich liefs in einen mit Rückflufskühler verbundenen Kolben zu 20 g Nitronaphtalin, welchem einige Gramm Eisenbromid zugesetzt waren, die zur Bildung des Monobromderivats nöthige Menge Brom durch einen Tropftrichter langsam

*) Diese Annalen 222, 284.

fließen. Die Masse wurde flüssig und unter Wärmeentwicklung bildete sich Bromwasserstoff in grosser Menge. Durch Kühlen mit Wasser trug ich Sorge, dass die Einwirkung nicht zu heftig wurde. Nach beendeter Reaction erstarrte die Masse zu einem festen Kuchen. Das-mit Wasser ausgelaugte Reactionsproduct wurde nun längere Zeit der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, um unangegriffenes Nitronaphtalin zu entfernen. Durch diese Reinigung nahm das zurückbleibende Product ein strahlig-krystallinisches Aussehen an; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es in schönen gelben Nadeln erhalten, die bei $122,5^{\circ}$ schmolzen.

0,302 g Substanz lieferten 0,2238 AgBr, entsprechend 0,0952 Br.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_6BrNO_2$	
Br	31,74	31,54.

Dieses Bromderivat ist dasselbe Monobromnitronaphtalin, welches Guareschi durch Einwirkung von Brom auf Nitronaphtalin ohne Anwendung eines Bromüberträgers erhielt. Ich machte nun selbst auch einen Parallelversuch unter denselben Bedingungen, nur ohne Eisenbromid, und fand, dass die Reaction genau in der oben angegebenen Weise verlief und dasselbe Product lieferte. Da hier also ein Bromüberträger keinen Einfluss ausübte, unterliefs ich es, weitere Versuche mit Nitronaphtalin anzustellen.

V. Einwirkung von Brom auf Benzol bei Gegenwart von Eisenchlorid.

Die Bromderivate des Benzols sind durch directe Substitution dargestellt worden; doch muss entweder die Einwirkungsdauer eine sehr grosse sein, wie bei Dibrombenzol, oder muss die Reaction wie bei Tri- und Tetrabrombenzol im Rohr bei hoher Temperatur ausgeführt werden. Ich hielt es deshalb für angezeigt, die Bromirung des Benzols mittelst eines Bromüberträgers zu versuchen.

30 g Benzol und 5 g Eisenchlorid bringt man in einen Kolben mit Rückflusskühler, an welchen sich ein Chlorcalciumrohr zur Abhaltung von Feuchtigkeit anschliesst. Durch einen Tropftrichter läßt man langsam Brom zufließen. Die Reaction unter Entwicklung von Bromwasserstoff ist so heftig, daß gekühlt werden muß. Hat man 2 bis 3 Mol. Brom zugesetzt, so fängt die Masse zu erstarren an. Ich liefs im Ganzen $3\frac{1}{2}$ Mol. Brom einwirken, weil ich ein Tri- und Tetrabromderivat zugleich bekommen wollte.

Das feste Reactionsproduct wird in einer Reibschale zerrieben und mit Wasser zur Entfernung des zugesetzten Eisenchlorids gewaschen. Man erhält nach dieser Behandlung einen weissen Körper, welchem in einem Extractionsapparat mit Alkohol die leichter löslichen Bestandtheile entzogen werden. Der Rückstand wird durch Benzol vollständig in Lösung gebracht, aus welcher beim Erkalten schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 175° krystallisiren, welche in Alkohol und Aether schwer, leicht dagegen in Benzol löslich sind.

0,3129 g Substanz lieferten 0,5976 AgBr, entsprechend 0,2543 Br.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_2Br_4$	
Br	81,21	81,26.

Es liegt ein Tetrabrombenzol vor und zwar nach den neuesten Untersuchungen von R. Meyer *) das symmetrische Tetrabrombenzol ($Br_4 = 1 : 2 : 4 : 5$), welches Riche und Bérard **) beim Erhitzen von p-Dibrombenzol mit Brom im Rohr auf 150° erhielten.

Die alkoholischen Auszüge des Reactionsproducts ergaben beim Erkalten und Einengen Krystallisationen, welche durch ihre Eigenschaften leicht als ein Gemenge verschiedener Verbindungen erkannt werden konnten und die durch Umkry-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 46.

***) Diese Annalen **133**, 52.

stallisiren nur schwer zu trennen waren. Ich verjagte deshalb allen Alkohol auf dem Wasserbad und unterwarf das zurückbleibende Oel der fractionirten Destillation. Ein Theil ging bei 220 bis 225° über und erstarrte sofort krystallinisch, dann stieg der Siedepunkt rasch auf 265°; von 265 bis 270° destillirte ein Oel ab, welches erst in Eis fest wurde; übrig blieb nur wenig von einem schwarzen Rückstand.

Die Fraction 220 bis 225° lieferte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne durchsichtige Krystallblätter vom Schmelzpunkt 89°. Aus der Lauge erhielt ich Nadeln, welche nicht glatt bei 42° schmolzen und identisch mit dem durch Umkrystallisiren der Fraction 265 bis 270° erhaltenen Körper sind. Derselbe krystallisirte in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 44°.

Durch Schmelzpunkt, Siedepunkt und Krystallform charakterisiren sich die bei 89° schmelzenden Krystallblätter als p-Dibrombenzol, die Nadeln vom Schmelzpunkt 44° dagegen als unsymmetrisches Tribrombenzol ($\text{Br}_3 = 1 : 2 : 4$).

p-Dibrombenzol wurde durch 48stündiges Kochen von Benzol und Brom von Riche, Berard*) erhalten. Das unsymmetrische Tribrombenzol stellte Wroblevski**) aus allen drei Dibrombenzolen durch Erhitzen mit Brom im Rohre dar.

Es ist auffallend, dass ich neben Tri- und Tetrabrombenzol auch noch Dibrombenzol erhielt. Wie ich aber oben erwähnt habe, wird das Einwirkungsproduct nach Zusatz von 2 bis 3 Mol. Brom fest, jedenfalls weil sich das hochschmelzende Dibrombenzol gebildet hat. Da ich unterliefs, die feste Masse wieder zu verflüssigen, so ist es erklärlich,

*) Diese Annalen 133, 51.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1060.

dafs bei weiterer Einwirkung von Brom auch noch unangegriffenes Dibrombenzol übrig blieb.

Darstellung von Perbrombenzol.

Die energische Einwirkung von Brom auf Benzol bei Gegenwart von Eisenchlorid liefs mich hoffen, auf diese Weise Perbrombenzol zu erhalten. In dieser Absicht liefs ich zu 300 g Brom, welchem einige Gramm Eisenchlorid zugesetzt waren, langsam Benzol unter starker Kühlung tröpfeln. Nachdem ich $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge Benzol zugegeben hatte, war nur noch wenig Ueberschufs an Brom vorhanden. Da ich beabsichtigte, nur Perbrombenzol zu gewinnen, unterliefs ich es, alles Benzol zuzusetzen, besonders weil auch der in grofser Menge entstehende Bromwasserstoff Bromdämpfe trotz des Rückfluskühlers mit sich rifs. Nach eintägigem Stehen wurde das Reactionsproduct mit Wasser gewaschen und überschüssiges Brom auf dem Wasserbad verjagt. Das getrocknete Rohproduct betrug 110 g, während aus den angewandten 17 g Benzol 119 g Perbrombenzol sich bilden sollten. Durch Extrahiren mit Alkohol und Umkrystallisiren des Rückstands aus Toluol wurde das Perbrombenzol in langen weifsen Nadeln erhalten, deren Reinheit die Analyse bestätigte.

0,1674 g Substanz lieferten 0,3410 AgBr, entsprechend 0,1453 Br.

	Berechnet für	Gefunden
	C_6Br_6	
Br	86,95	86,77.

Gustavson *) erhielt Perbrombenzol durch Bromiren von Benzol bei Gegenwart von Aluminiumbromid. G e f s n e r **) stellte es durch Bromiren von Benzol mit Bromjod im Rohr bei 350 bis 400° dar.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 971.

) Daselbst **9, 1507.

Um zu untersuchen, ob bei dieser Reaction, welche abweichend von den Versuchen mit Nitrobenzol im offenen Gefäß ausgeführt wurde, auch wieder Chlorwasserstoff aufträte, stellte ich folgenden Versuch an :

Auf 15 g Benzol und 17 g Eisenchlorid liefs ich circa 115 g Brom einwirken; der entstehende Halogenwasserstoff entwich durch einen Rückflusskühler, an welchen sich zur Abhaltung von Feuchtigkeit ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr und ein Absorptionsapparat für Halogenwasserstoff anschlofs. Die durch mitgerissenes Brom gefärbte Absorptionsflüssigkeit wurde durch Einblasen eines Luftstroms wieder wasserklar erhalten. In einem Theil derselben bestimmte ich indirect das Verhältnifs von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff.

Angewandt	$\text{Ag}^{\prime}\text{Br} + \text{Ag}^{\prime\prime}\text{Cl} =$	0,6115 g,
nach dem Glühen im Chlorstrom	$\text{Ag}^{\prime}\text{Cl} + \text{Ag}^{\prime\prime}\text{Cl} =$	0,5250 g,
Glühverlust -	$\text{Ag}^{\prime}\text{Br} - \text{Ag}^{\prime}\text{Cl} =$	0,0865 g,
	$\text{Ag}^{\prime}\text{Cl} =$	0,2790 g,
	$\text{Ag}^{\prime\prime}\text{Cl} =$	0,2460 g.

BrH-Mol. 53,2 pC.

ClH-Mol. 46,8 „

Es entsteht demnach auch bei der Einwirkung von Brom auf Benzol und Eisenchlorid im offenen Gefäß Chlorwasserstoff in grosser Menge.

Schlussbemerkung.

Auf Grund der mitgetheilten Versuche können Eisenbromid Eisenbromür und Eisenchlorid als die besten Bromüberträger empfohlen werden. Auch in den Fällen, in welchen ich mich nur des Eisenbromürs, wie bei den Nitrotoluolen, bediente, kann zweifellos auch Eisenchlorid angewandt werden. Besonders werthvoll ist der Umstand, dafs genannte Bromüberträger sich ohne jede Schwierigkeit aus den gebildeten organischen Bromproducten entfernen lassen.

Die Art der Einwirkung dieser Brom- resp. Chlorüberträger scheint eine erschöpfende Erklärung bisher noch nicht gefunden zu haben.

Page *) vermuthet, dafs zwischen dem Chlorüberträger und der zu chlorirenden Substanz eine Molecularaddition stattfindet, und dafs diese Verbindung in zweiter Linie durch Chlor zersetzt werde, unter Bildung von Chlorwasserstoff und einem gechlorten Product. Damit in Uebereinstimmung sind auch die Beobachtungen von Gustavson**), welcher die Existenz einer Verbindung von Benzol mit Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid nachgewiesen hat, auf welche beiden Körper Brom heftig einwirkt, unter Bildung von Perbrombenzol.

Zur weiteren Aufklärung dieser Vorgänge können meine Versuche, wie in Folgendem entwickelt wird, einen, wie ich glaube, nicht ganz unwichtigen Beitrag liefern.

Läfst man Brom auf Nitrobenzol und Eisenchlorid einwirken, so bildet sich Nitrobrombenzol, Eisenbromid, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff. In gleicher Weise verläuft die Reaction mit Benzol. Da sich das Eisenchlorid beinahe vollständig in Eisenbromid umsetzt, so ist es nicht wahrscheinlich, dafs der Chlorwasserstoff erst secundär durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Eisenchlorid entstehe, obschon mit Phosphorpentoxyd getrocknetes Bromwasserstoffgas im Stand ist, wovon ich mich zur Sicherheit durch einen besonderen Versuch überzeugte, aus Eisenchlorid, welches in Benzol theils gelöst, theils suspendirt ist, in nicht unbedeutender Menge Chlorwasserstoff frei zu machen.

Aus einem Versuch von Page***), welcher in einer Rohre

*) a. a. O.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11, 2151.

***) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1883 und diese Annalen **225**, 199.

10 cbcm Benzol, 1,82 g Eisenchlorid auf 100° erhitze und in dem Reactionsproduct kein Eisenoxydulsalz nachweisen konnte, geht hervor, daß Eisenchlorid für sich allein durch Abgabe von Chlor auf Benzol nicht chlorirend wirken kann. Ist nun aber zugleich Brom vorhanden, so kann sich ein Chloratom vom Eisen loslösen und sich mit einem Wasserstoffatom des Benzols zu Chlorwasserstoff vereinigen, weil gleichzeitig, indem sich die Brommolekeln spalten, die Atome desselben die freiwerdenden Affinitäten des Eisens und Benzols sättigen können. Faßt man die Reaction in dieser Weise auf, so sieht man leicht ein, daß sich alles Eisenchlorid in Eisenbromid umsetzen kann.

Die Chlorirung bei Gegenwart von Eisenchlorid vollzieht sich demnach sehr wahrscheinlich in folgender Weise. Das Chlor des Eisenchlorids bemächtigt sich des Wasserstoffs vom Benzol und gleichzeitig spalten sich die freien Chlor-molekeln in Atome, welche sich einerseits an den Benzolrest und andererseits an das Eisen lagern. Die in Verbindung mit Eisen getretenen Chloratome vermögen nun wieder Chlorwasserstoff zu bilden und den gleichen Proceß wieder hervorzurufen. Die Chlorirung kann also, was auch der Versuch bestätigt, durch eine viel kleinere Menge Eisenchlorid bewirkt werden, als der sich bildenden Chlorwasserstoffmenge entsprechen würde *).

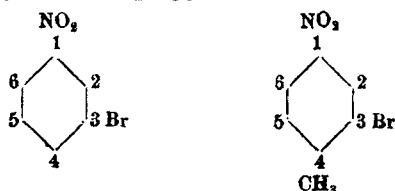
Meine Versuche liefern ferner einige Beiträge zur Ergänzung der Lehre von der Verkettung der Atome.

Die Stellung, welche Brom in Nitrobenzol gegen die Nitrogruppe bei directer Substitution einnehmen würde, wurde bisher nur nach Analogie aus dem Verhalten von Chlor gegen

*) Der ganze Vorgang ist, als Wirkung zwischen drei Stoffen, offenbar analog den merkwürdigen Oxydationen, welche kürzlich M. Traube so eingehend untersucht hat (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, 18, 1877 ff.).
Lothar Meyer.

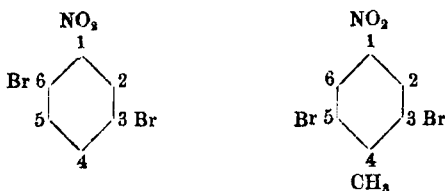
die Nitrogruppe geschlossen. Durch meine Versuche findet diese Annahme ihre Bestätigung.

Wird Nitrobenzol bromiert, so entsteht m-Bromnitrobenzol. Wenn also kein hindernder Einfluss vorhanden ist, tritt Brom in Metastellung zur Nitrogruppe.



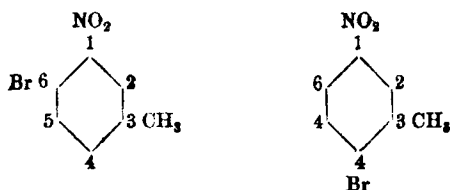
Dies wird auch bestätigt durch die Darstellung von o-Brom-p-Nitrotoluol ($\text{NO}_2 : \text{Br} : \text{CH}_3 = 1 : 3 : 4$) aus p-Nitrotoluol. Brom stellt sich in Meta- zu NO_2 , und in Orthostellung zu CH_3 , was dem Bestreben von Methyl, die Bildung von Para- und Orthoderivaten hervorzurufen, nicht widerspricht.

Anders verläuft die Substitution, wenn man in m-Bromnitrobenzol noch ein weiteres Brom einführt. Das vorhandene Bromatom sucht das neu eintretende vorzüglich nach der Para-, weniger nach einer Orthostellung zu bringen; die Nitrogruppe dagegen in Metastellung. Der Einfluss ersterer Gruppe überwiegt, und es bildet sich p-Dibromnitrobenzol ($\text{NO}_2 : \text{Br} : \text{Br} = 1 : 3 : 6$). In diesem Falle tritt Brom in eine Orthoposition zu NO_2 .



Besonders interessant wird die Sache bei der weiteren Bromierung von o-Brom-p-Nitrotoluol. Br und NO_2 haben die gleiche gegenseitige Stellung, wie im vorangehenden

Fall und suchen ihren orientirenden Einfluss in der angegebenen Weise geltend zu machen. Nun ist aber hier noch eine Methylgruppe in (4) vorhanden, welche den Substituenden, da Para durch NO_2 schon besetzt, nach (5) zu ziehen sucht. Sie stimmt darin mit der Nitrogruppe überein, welcher die Position (5), weil Meta zu (1), ebenfalls paßt und ihre vereinigte Kraft siegt diesmal über das Bestreben des ersten Bromatoms (3), das neu eintretende wieder nach (6) zu dirigiren. Es entsteht Dibromnitrotoluol ($\text{NO}_2 : \text{Br} : \text{CH}_3 : \text{Br} = 1 : 3 : 4 : 5$).



Bei der Bromirung von *m*-Nitrotoluol bilden sich zwei Monobromnitrotoluole ($\text{NO}_2 : \text{CH}_3 : \text{Br} = 1 : 3 : 6$) und $\text{NO}_2 : \text{CH}_3 : \text{Br} = 1 : 3 : 4$). Der orientirende Einfluss des Methyls ist hier vollständig ausschlaggebend. In einem Fall tritt zu ihm Brom in Para-, im anderen in Orthostellung, trotzdem daraus für Br und NO_2 keine Metastellung resultirt. Auch sieht man, dafs in beiden Fällen das Bestreben zur Bildung einer unsymmetrischen Combination vorhanden, weil anders nicht einzusehen ist, warum statt des Derivats ($\text{NO}_2 : \text{CH}_3 : \text{Br} = 1 : 3 : 4$) nicht die Combination ($\text{NO}_2 : \text{CH}_3 : \text{Br} = 1 : 3 : 2$) sich bildet, welche dem dirigirenden Einfluss der Nitrogruppe viel besser als erstere entsprechen würde. Denn in ($\text{NO}_2 : \text{CH}_3 : \text{Br} = 1 : 3 : 4$) befindet sich Br in Para- zu NO_2 , dagegen in ($\text{NO}_2 : \text{CH}_3 : \text{Br} = 1 : 3 : 2$) in Orthostellung zu NO_2 , welche gewöhnlich vor ersterer bevorzugt wird. Gegenüber der Methylgruppe befindet sich Brom in beiden Combinationen in Orthostellung.

Durch diese Beispiele werden die über das Verhalten von Brom gegen die Nitrogruppe bekannten Gesetzmäßigkeiten bestätigt. Brom tritt vorzüglich in Meta-, viel weniger in Orthostellung zur Nitrogruppe. Wenn aber noch andere Gruppen, wie CH_3 , Br, vorhanden sind, so ist deren Einfluss meist überwiegend, so dass Brom sogar eine Paraposition gegen die Nitrogruppe einnehmen kann.

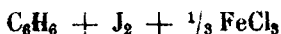
Eisenchlorid als Jodüberträger;

von *Lothar Meyer*.

Vorstehend mitgetheilte Untersuchung des Herrn Scheufelen legte die Frage nahe, ob das Eisenchlorid nicht auch zur Uebertragung von *Jod* auf aromatische Verbindungen dienen könne. Da bei Anwendung einer hinreichenden Menge Eisenchlorid kein Bromwasserstoff entsteht, sondern nur *Chlorwasserstoff* nach der Gleichung :

$$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 + \frac{1}{3} \text{FeCl}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HCl} + \frac{1}{3} \text{FeBr}_3,$$

so war zu erwarten, dass bei Anwendung von Jod statt Brom die Entstehung des schädlichen Jodwasserstoffs ebenfalls vermieden werden möchte. Herr Dr. F. Schwalb, Assistent am hiesigen Laboratorium, hat auf meine Veranlassung diese Vermuthung experimentell geprüft und dieselbe bestätigt gefunden. Benzol, Jod und Eisenchlorid wurden in dem Verhältnifs :



in eine Einschmelzröhre gebracht, diese, was vielleicht überflüssig war, luftleer gepumpt, zugeschmolzen und einen Nachmittag hindurch im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten erschien der ganze Inhalt der Röhre fest. Beim Aufblasen