

604. M. Schöppf: Ueber den Ersatz des Halogenatoms im Benzolkern. III.

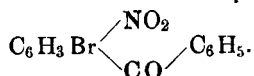
[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 26. October vom Verfasser.)

In meiner letzten Abhandlung¹⁾ über diesen Gegenstand hatte ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die Halogennitrobenzoketone bezw. -aldehyde, in denen die Stellung der Substituenten $X:NO_2:CO = 1:2:4$ oder $1:4:2$ ist, gleichfalls das Halogen gegen die Amido-, Alkylamido- oder Hydroxylgruppe austauschen würden. Die Versuche haben die Behauptung in erwünschter Weise bestätigt.

Die erforderlichen Ketone wurden nach der Friedel-Crafts'schen Methode hergestellt.

p-Brom-*m*-nitrobenzophenon,



14 g *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid werden in 50—60 g Benzol gelöst und zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung allmählich 40 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid gesetzt. Wenn dies geschehen ist und die Salzsäuregasentwicklung nach weiterem ungefähr einstündigem Erwärmen nachgelassen hat, wird das über dem Reactionsproduct befindliche Benzol abgegossen und verdunstet, um das darin noch gelöste Keton gleichfalls zu gewinnen. Die untere, eine zähe Masse bildende Schicht, die die Aluminiumchloriddoppelverbindung des Ketons enthält, wird vorsichtig durch Hineinspritzen von Wasser zersetzt. Der hierdurch erhaltene feste Körper wird nach mehrmaligem Auswaschen zunächst mit salzsäurehaltigem, dann reinem Wasser mit verdünnter Natronlauge einige Zeit gekocht, um geringe Mengen gleichzeitig entstandener Bromnitrobenzoesäure zu entfernen, wieder mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das Keton bildet weisse Blättchen, die bei 112—13° schmelzen. Die Analyse ergab:

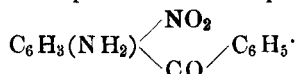
Ber. für $C_{13}H_8NO_3Br$		Gefunden
C	50.98	51.32 pCt.
H	2.61	2.96 „
N	4.58	— „
O	15.69	— „
Br	26.14	26.03 „
<hr/> 100.00.		

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3440.

Der Körper wird von Benzol, Aceton, Chloroform, Aether sehr leicht aufgenommen, weniger von Ligroin, in Eisessig ist er leicht löslich.

Durch Einschliessen dieses Ketons mit alkoholischem Ammoniak bei 130° erhält man leicht daraus das

m-Nitro-*p*-amidobenzophenon,

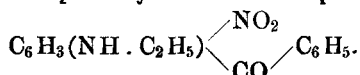


Es bildet kleine gelb gefärbte Nadeln, die in Alkohol sehr leicht löslich sind, und schmilzt bei 135°. Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C 64.46	64.33 pCt.
H 4.13	4.26 »

Mit alkoholischem Aethylamin entsteht

m-Nitro-*p*-äthylamidobenzophenon,

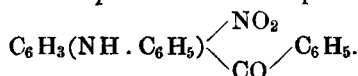


Es bildet gelbe bei 99—100° schmelzende Nadeln.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
N 10.37	10.55 pCt.

Beim Kochen des Bromnitrobenzophenons mit Anilin entsteht das

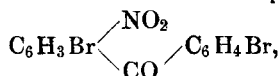
m-Nitro-*p*-anilidobenzophenon,



Es bildet orange gefärbte verfilzte Nadeln, die bei 157° schmelzen. Die einmal aus Alkohol umkrystallisirte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C 71.70	71.99 pCt.
H 4.40	4.64 »
N 8.80	9.16 »
O 15.10	— »
100.00.	

Di-*p*-brom-*m*-nitrobenzophenon,



Die Herstellung dieses Ketons geschah in Schwefelkohlenstofflösung; zur Anwendung kamen 26 g *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid,

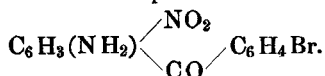
17 g Brombenzol, 45 g Aluminiumchlorid. Da die Reaction in der Kälte nur träge verlief, wurde das Aluminiumchlorid zu der auf dem Wasserbade erwärmten Flüssigkeit gesetzt und das Erwärmen nach erfolgtem Eintragen des Aluminiumchlorids noch zwei Stunden fortgesetzt. Die Schwefelkohlenstoffschicht wurde abgegossen und die feste, darunter befindliche Masse in der oben angegebenen Weise weiter behandelt. Das aus Alkohol umkrystallisirte Keton bildete Nadeln und schmolz bei 118°. Eine Brombestimmung ergab:

Ber. für $C_{13}H_7NO_3Br_2$	Gefunden
Br 41.56	41.46 pCt.

Es zeigte die gleichen Lösungsverhältnisse wie das vorher erwähnte Bromnitrobenzophenon.

Auch dieses Keton setzte sich leicht mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr bei 130° um unter Bildung von

p-Brom-*m*-nitro-*p*-amidobenzophenon,



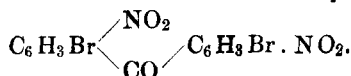
Dieser Körper fiel auf Zusatz von Wasser zum Reactionsproduct in gelben Flocken aus und schmolz aus Alkohol umkrystallisirt bei 171°. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{13}H_9N_2O_3Br$	Gefunden
C 48.61	48.53 pCt.
H 2.80	3.30 »
N 8.72	9.35 »

Der entsprechende Anilidokörper bildete gelbe Nadeln, die bei 180° schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgenden Werth:

Ber. für $C_{19}H_{13}N_2O_3$	Gefunden
N 7.05	7.33 pCt.

Es wird also in dem Dibromnitrobenzophenon nur ein Halogenatom durch die Amido- oder Anilidogruppe ersetzt. Dass dies in dem Kern geschieht, der neben dem Halogen auch die Nitrogruppe enthält, ist wohl nicht zweifelhaft. Durch Einführung einer zweiten Nitrogruppe in den Kern, der nur das Halogen enthält, und zwar in die Orthostellung zu diesem, musste ein Keton entstehen, in dem beide Halogenatome durch andere Gruppen vertreten werden konnten. Die Entstehung eines solchen Ketons war durch Nitrirung von Di-*p*-brombenzophenon zu erwarten; es konnte gleichfalls auch durch Nitrirung des vorher beschriebenen Di-*p*-brom-*m*-nitrobenzophenons entstehen. Beide Wege führten zu dem erwünschten Ziel.

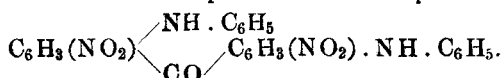
Di-*p*-brom-di-*m*-nitrobenzophenon,

Die Nitrirung des Di-*p*-brombenzophenons wurde mit rauchender Salpetersäure von 1.52 specifischem Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt; nach einiger Zeit wurde das Nitrirungsproduct in Wasser gegossen, der ausgeschiedene Körper auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Das Nitroproduct löste sich schwierig in Alkohol, krystallisirte daraus in Nadeln, die bei 152 — 53° schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5\text{Br}_2$	Gefunden
N 6.51	6.57 pCt.

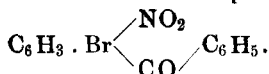
Auch bei der Nitrirung von Di-*p*-brom-*m*-nitrobenzophenon wurde der gleiche Körper erhalten.

Die Constitution dieses Körpers ist zweifellos die oben angenommene. Durch die Bildung desselben Körpers bei der Nitrirung von Di-*p*-brom-*m*-nitrobenzophenon und Di-*p*-brombenzophenon ist erwiesen, dass wenigstens eine Nitrogruppe sich in Orthostellung zum Halogen befindet. Bei dem vollkommen symmetrischen Bau des Di-*p*-brombenzophenons liegt nun kein Grund zu der Annahme vor, dass der Eintritt der zweiten Nitrogruppe in den andern Kern an einer andern Stelle erfolgt oder überhaupt nicht in diesen, sondern in den Kern tritt, der schon eine Nitrogruppe enthält. Durch die Einwirkung von Anilin auf das Di-*p*-bromdinitrobenzophenon findet die Annahme der obigen Constitution eine weitere Bestätigung, da beide Halogenatome durch die Anilidogruppe ersetzt werden. Es entstand das

Di-*m*-nitro-di-*p*-anilidobenzophenon,

Das Verfahren zur Darstellung dieses Körpers war das gleiche wie in früheren, ähnlichen Fällen. Er schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 219°. Elementaranalyse:

Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5$	Gefunden
N 12.34	12.63 pCt.

o-Brom-*m*-nitrobenzophenon,

Das aus *o*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid in der früher beim *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid beschriebenen Weise erhaltene Bromnitrobenzo-

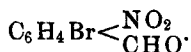
phenon, das bei 115° schmolz, verhielt sich genau wie der isomere Körper. Mit Anilin entstand daraus das bei 135° schmelzende, in citronengelben Nadeln krystallisirende *m*-Nitro-*o*-anilidobenzophenon.

Es war vorauszusehen, dass wie die Halogennitrobenzoketone auch die Halogennitrobenzaldehyde der Constitution:



die ja auch die Carbonylgruppe enthalten, ein leicht der Umsetzung fähiges Halogenatom enthalten würden, was auch in der That der Fall war. Die darauf bezüglichen Versuche wurden zwar nur bei dem *p*-Brom-*m*-nitrobenzaldehyd ausgeführt, es ist aber kaum zu bezweifeln, dass auch der *o*-Brom-*m*-nitrobenzaldehyd das gleiche Verhalten zeigen wird.

p-Brom-*m*-nitrobenzaldehyd,



Dieser Körper wurde durch Nitrirung des *p*-Brombenzaldehyds nach der von Friedländer und Henriques¹⁾ zuerst angegebenen Methode mit Salpeter und concentrirter Schwefelsäure erhalten. 25 g Brombenzaldehyd wurden allmählich unter Umschütteln, so dass nicht zu starke Erwärmung stattfand, in 14 g Salpeter und 100 ccm concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Nach einstündigem Stehen wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen und die Flüssigkeit möglichst bald abgesaugt; der Niederschlag wurde dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen, um die durch Oxydation entstandene Bromnitrobenzoesäure zu entfernen, deren Menge übrigens nur gering war, und schliesslich mit Wasser ausgelaugt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich den Aldehyd in Nadeln, die scharf bei 103° schmolzen und bei einer Stickstoffbestimmung folgenden Werth lieferten:

Ber. für C ₇ H ₅ OBr	Gefunden
N 6.09	6.35 pCt.

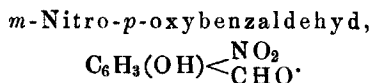
Das Aldoxim, durch kurzes Erhitzen mit 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und etwas mehr als 2 Molekülen Kalihydrat erhalten, bildete gelbe, leicht in Alkohol, etwas auch in Wasser lösliche Nadeln, die bei 145—146° schmolzen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2802.

Stickstoffbestimmung:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH} : \text{NOH} \end{smallmatrix}$	Gefunden
N 11.43	11.88 pCt.

Durch Einwirkung von alkoholischem Anilin oder Ammoniak entstanden orange bis carminrothe gefärbte Körper, die ich nicht näher untersucht habe; bei ungefähr zehnstündigem Kochen mit wässriger Sodalösung erfolgte eine glatte Herausnahme des Halogens unter Bildung von



Das Kochen des Bromnitrobenzaldehyds geschah am Rückflusskühler, da der Aldehyd sich mit Wasserdämpfen verflüchtigte; er ging schliesslich vollkommen in Lösung, aus welcher durch Neutralisation mit Salzsäure ein schwach bräunlichgelb gefärbter Niederschlag erhalten wurde, der in Alkohol leicht löslich war, aber auch von Wasser ziemlich leicht aufgenommen wurde; es blieb daher beim Ausfällen mit Salzsäure eine beträchtliche Menge in Lösung, die man leicht in Gestalt des schwer löslichen Hydrazons durch Hinzufügen von Phenylhydrazin und kurzes Aufkochen auf dem Wasserbade abscheiden konnte. Es fiel ein dunkel rothbraun gefärbter Niederschlag, der aus Alkohol in dunkelrothen kleinen Nadeln krystallisirte; diese schmolzen bei 175—176°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab einen auf das Nitrooxybenzaldehydphenylhydrazon stimmenden Werth:

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	
N 16.34	16.50 pCt.

Der vorher auf Zusatz von Salzsäure erhaltene Niederschlag lieferte nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser gelbbraune Nadeln mit dem Schmelzpunkt 139—140.5°.

Stickstoffbestimmung:

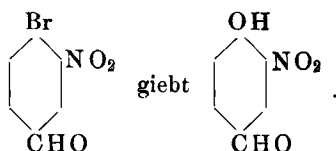
Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	Gefunden
N 8.39	8.10 pCt.

Ein Nitro-*p*-oxybenzaldehyd wurde schon früher von Mazzara¹⁾ und von Herzfeld²⁾ durch Nitriren von *p*-Oxybenzaldehyd erhalten; dieser zeigt den gleichen Schmelzpunkt und stimmt auch in den Löslichkeitsverhältnissen mit dem von mir hergestellten überein. Die

¹⁾ Jahresbericht für 1877, 617.

²⁾ Diese Berichte X, 1269.

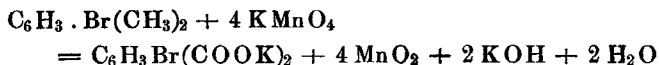
Constitution wurde von ihnen nicht ermittelt; in Folge der Bildung desselben Körpers aus *p*-Brom-*m*-nitrobenzaldehyd ist die Constitution unzweifelhaft die oben angenommene:



In ihrem Verhalten schliessen sich den bisher besprochenen Halogennitrobenzolderivaten auch die Halogennitrosulfosäuren der Constitution $\text{X}:\text{NO}_2:\text{SO}_3\text{H} = 1:2:4$ bez. $1:4:2$ vollkommen an; wie Hr. Paul Fischer in der folgenden Abhandlung zeigen wird, tauschen nicht blos diese Säuren, sondern auch deren Salze, Amide und Anilide das Halogen mit Leichtigkeit aus.

Nachdem sich ergeben hatte, dass die Gruppen mit negativem Charakter sowohl in *o*- wie in *p*-Stellung zum Halogen bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Nitrogruppe in *p*- bez. *o*-Stellung diesem die Fähigkeit, leicht Umsetzungen einzugehen, ertheilen, schien die Annahme sehr wahrscheinlich, dass gleichzeitig auch zwei jener negativen Gruppen, die gleich oder ungleich sein konnten, in den genannten Stellungen das Halogen in gleicher Weise beeinflussen würden. Zu dem Ende schien mir die Herstellung einer Bromisophtalsäure ($\text{Br}:\text{CO}:\text{CO} = 1:2:4$) erwünscht. Eine Säure dieser Constitution ist schon früher von Kelbe und Berberich ¹⁾ durch Oxydation von α - und β -Bromcymol mit Salpetersäure erhalten worden. Sie geben aber nur den Schmelzpunkt 283° an. Mir erschien die Herstellung dieser Säure auf folgende Weise geeigneter:

Durch Bromiren von *m*-Xylol erhält man leicht as. Brom-*m*-Xylol ($\text{Br}:\text{CH}_3:\text{CH}_3 = 1:2:4$), das bei der Oxydation gemäss der Gleichung:



as. Bromisophtalsäure geben musste.

Dieser Gleichung entsprechend wurden 55 g Bromxylol mit 190 g Kaliumpermanganat, gelöst in 3 Litern Wasser, in einer kupfernen Birne am Rückflusskühler bis zur Entfärbung gekocht. Nach Entfernung des Mangansuperoxyds wurde das noch heisse Filtrat mit Salzsäure versetzt und dann erkalten gelassen. Die Säure schied sich flockig aus und sank alsbald zu Boden, so dass die darüber stehende wässrige Schicht decantirt und schliesslich abgesaugt werden konnte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 235, 297.

Fällte man die Säure nicht heiss, so liess sich die Flüssigkeit äusserst schwer absaugen. Die Ausbeute an roher Säure betrug im günstigen Falle ca. 50 pCt.

Die Oxydation fand zwar leicht statt, es entstand aber kein einheitlicher Körper, die Brombestimmungen ergaben stets bedeutend zu niedrige Werthe, die um so niedriger ausfielen, je länger man die Flüssigkeit kochte. Der Grund dafür war bald gefunden. Durch Zersetzung des Kaliumpermanganats wurde die Flüssigkeit alkalisch und es trat beim Kochen, das 10 Stunden lang fortgesetzt werden musste, ehe die Flüssigkeit vollkommen entfärbt war, schon ein Ersatz des Halogens durch die Hydroxylgruppe ein. Wurde die alkalische Flüssigkeit etwa doppelt so lange als zur Entfärbung nothwendig war, im Sieden erhalten, so wurde das gesammte Brom herausgenommen und es entstand Oxyisophtalsäure; an ihrem Schmelzpunkt 305° und ihrer charakteristischen Reaction mit Eisenchlorid, das die wässrige Lösung tief dunkelroth färbte, war sie leicht zu erkennen. Ihre Bildung bei der Oxydation von Bromxylo mit Kaliumpermanganat konnte selbst durch Einleiten von Kohlensäure, um die stark alkalische Reaction abzuschwächen, nicht vollständig verhindert werden, da auch durch kohlensaure Alkalien, allerdings bedeutend langsamer, die Umwandlung der Bromisophtalsäure erfolgte. Die Menge der gebildeten Oxyisophtalsäure betrug, wenn die Dauer der Einwirkung nicht zu sehr ausgedehnt wurde, ca. 2—3 pCt., wie sich aus dem Bromgehalt, der im Durchschnitt bei mehreren Versuchen um ungefähr 2 pCt. zu gering gefunden wurde, berechnen liess.

Versuche, die Oxydation des Brom-*m*-xylols in saurer Lösung zu bewerkstelligen, habe ich bisher aus dem Grunde unterlassen, weil die Oxydation einer in *o*-Stellung befindlichen Methylgruppe mit sauren Oxydationsmitteln sehr schwer und langsam erfolgt, ausserdem Hammerich ¹⁾ bei der Oxydation von Jod-*m*-xylol mit verdünnter Salpetersäure gleichfalls keinen einheitlichen Körper erhalten hat.

Die Trennung der geringen Menge Oxyisophtalsäure von der Bromisophtalsäure ist durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht zu erreichen, es bedarf dazu eines Umweges. Man führt durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Säuregemenges dieses in die entsprechenden Aether über, die leicht von einander zu trennen sind. Der Oxyisophtalsäureäther ist in verdünnter Natronlauge leicht löslich, während der Bromisophtalsäureäther von diesem Agens nicht aufgenommen wird. Auf diese Weise gelangt man zu reinem Bromisophtalsäureäther, aus dem man durch Verseifung mit concentrirter Salzsäure die reine Bromisophtalsäure gewinnt.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1636.

as. Bromisophtalsäurediäthyläther,
 $C_6H_3Br(COOC_2H_5)_2$.

Versetzt man die durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas erhaltene alkoholische Lösung der beiden Säureäther mit Wasser, so fällt ein Oel aus, das im Scheidetrichter von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt wird. Zur Entfernung des Oxyisophtalsäureäthers schüttelt man das Oel mit verdünnter Natronlauge, wäscht es mehrmals mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. In reinem Zustand ist der Aether ein farbloses, angenehm rumartig riechendes Oel, das bei einem Druck von 365^0 , bei $320-325^0$ siedet. Mit Wasserdämpfen ist er ziemlich schwierig flüchtig.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{12}H_{13}O_4Br$	Gefunden
C 47.84	47.54 pCt.
H 4.32	4.56 »
O 21.26	— »
Br 26.58	26.64 »
100.00	

as. Bromisophtalsäure,
 $C_6H_3Br(COOH)_2$.

Durch Verseifung von reinem Bromisophtalsäureäther mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr erhält man die Bromisophtalsäure als eine aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung. Die Säure ist in heissem Wasser etwas löslich, leicht in Alkohol; sie sublimirt unzersetzt und schmilzt bei 283^0 . Den gleichen Schmelzpunkt geben Kelbe und Berberich an.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_8H_5O_4Br$	Gefunden
C 39.18	38.78 pCt.
H 2.04	2.41 »
O 26.12	— »
Br 32.66	32.31 »
100.00	

Salze der Bromisophtalsäure.

Das Ammoniumsalz wurde nach mehrwöchentlichem Stehen der wässrigen Lösung über Schwefelsäure im Vacuum in schön ausgebildeten Krystallen erhalten, die der Formel $C_6H_3Br(COONH_4)_2$ entsprechen. Beim Erhitzen auf 100^0 zersetzt sich das Salz. Eine Stickstoffbestimmung mit den lufttrockenen Krystallen ausgeführt, ergab:

Ber. für $C_8H_{11}N_2O_4Br$	Gefunden
N 10.04	10.26 pCt.

Hr. Dr. Fock theilt mir über die Krystallbestimmung, welche er in liebenswürdiger Weise ausführte, Folgendes mit:

»Krystallsystem: symmetrisch.

$$a : b : c = 1.5030 : 1 : 0.9753$$

$$\beta = 70^{\circ} 0'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\}0P, m = \{110\}\infty P, r = \{\bar{1}01\} + P\infty \text{ und } t = \{\bar{5}02\} + \frac{5}{2}P\infty.$$

Die farblosen, etwas trüben Krystalle sind theils kurz prismatisch nach der Verticalaxe, theils prismatisch nach der Symmetrieaxe und etwa 3—4 mm gross. Von den Querflächen herrscht die Basis regelmässig vor, während die Hemidomen mehr zurücktreten und unter einander meist von gleicher Grösse sind. Die bisherigen Krystalle sind vielfach von Hohlräumen durchsetzt.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$70^{\circ} 36'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$78^{\circ} 36'$	—
$r : c = (\bar{1}01) : (001)$	$46^{\circ} 27'$	—
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$75^{\circ} 17'$	$75^{\circ} 5'$
$t : c = (\bar{5}02) : (001)$	$73^{\circ} 38'$	$73^{\circ} 43'$
$t : m = (\bar{5}02) : (\bar{1}10)$	ca. 62°	$62^{\circ} 14'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

Das Baryumsalz wird auf Zusatz von Chorbaryum zur concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes als weisser Niederschlag erhalten; in heissen und verdünnten Lösung entsteht es nicht sofort, da es ziemlich löslich in Wasser ist. Das auf Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung ausgefällte Salz gab bei der Analyse folgenden Werth:

Ber. für $C_6H_3Br(CO_2)_2Ba$	Gefunden
Ba 36.05	35.91 pCt.

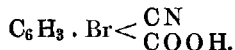
Das Kupfersalz ist ein hellblauer, das Silbersalz ein weisser, schwer löslicher Körper.

Die as. Bromisophtalsäure lässt sich noch auf einem andern Wege gewinnen, den ich gleichfalls eingeschlagen habe, da ich auf diese Weise sofort ein reines Product zu erhalten hoffte. Wenn man in der *p*-Brom-*m*-amidobenzoëssäure die Amidogruppe durch die Cyangruppe ersetzt, so erhält man Bromcyanbenzoëssäure, die durch Verseifung die gewünschte Bromisophtalsäure geben musste.

Die *p*-Brom-*m*-amidobenzoëssäure ist schon früher von Hübner ¹⁾ beschrieben worden. Er erhielt sie durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure, ich fand die Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure geeigneter. Zu der Lösung von 220 g kryst. Zinnchlorür in 550 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 werden in einem geräumigen Kolben 80 g fein gepulverte Bromnitrobenzoëssäure in Mengen von 5 g eingetragen. Nach jedesmaligem Zusatz wird kräftig umgeschüttelt, bis die Einwirkung, die sich durch Erwärmung zu erkennen giebt, vorüber ist. Beim Zusatz zu grosser Mengen Bromnitrobenzoëssäure kann sich die Erwärmung so steigern, dass die ganze Masse ins Sieden geräth und aus dem Kolben herausgeschleudert wird. Nach Beendigung der Reaction erhitzt man noch 4–6 Stunden auf dem Sandbade. Die grösste Menge der sehr schwer löslichen Bromamidobenzoëssäure setzt sich beim Erkalten am Boden ab; auf Zusatz von Wasser fällt noch eine weitere Menge der Säure aus. Sie krystallisirt in Nadeln, die, wie Hübner schon angegeben hat, bei 228° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 51 g, d. h. 73 pCt. der theoretischen.

Die Ueberführung dieser Säure in die Bromcyanbenzoëssäure geschah durch Einfließenlassen von Natriumnitritlösung in die siedende Lösung der Bromamidobenzoëssäure bei Gegenwart von Kupfercyanür.

p-Brom-*m*-cyanbenzoëssäure,



15 g Bromamidobenzoëssäure wurden durch längeres Kochen in 1 L Wasser, der 15 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 enthielt, gelöst und dazu eine heisse Lösung von 12 g Kupfersulfat, 20 g Cyankalium, 100 g Wasser gesetzt. In die siedende Lösung wurde dann eine Lösung von 5 g Natriumnitrit in 50 g Wasser einfließen gelassen. Die Einwirkung gab sich durch sofortige Stickstoffentwicklung zu erkennen. Die sich beim Erkalten ausscheidende Masse wurde mit Alkohol ausgelaugt und die alkoholische Lösung mit Wasser gefällt. Die Säure zeigte trotz weiterer Reinigung immer eine bräunliche Farbe und konnte nicht durch Umkrystallisiren krystallinisch erhalten werden. Rein weiss und in federtörmigen Nadeln wurde sie durch Sublimation gewonnen. Diese wurden zu einer Stickstoffbestimmung verwendet und ergaben folgenden Werth:

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2\text{Br}$	Gefunden
N 6.19	6.21 pCt.

Die Säure ist in heissem Wasser löslich, leicht auch in Alkohol; sie schmilzt bei 186°. Die Salze der Erdalkalien sind ziemlich lös-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 179.

lich, in verdünnter Lösung entsteht daher kein Niederschlag; das Kupfersalz ist eine hellgrüne, das Bleisalz eine gelblich-braune schwierig lösliche Verbindung.

Durch Verseifung der Brom-*m*-cyanbenzoessäure mit Salzsäure entsteht gleichfalls as. Bromisophtalsäure. Da die Ausbeute an Bromcyanbenzoessäure aber nur gering ist, eignet sich diese Methode zur Gewinnung grösserer Mengen nicht.

Die Vermuthung, dass das Halogen der Bromisophtalsäure leicht einer Umsetzung fähig sein würde, bestätigte sich, wie erwähnt, schon bei der Herstellung dieser Säure; es gelang nicht, sie frei von Oxyisophtalsäure zu erhalten. Bei genügend langer Einwirkung von ätzenden und kohlen sauren Alkalien entstand letztere ausschliesslich. In gleicher Weise wird mit Ammoniak Amidoisophtalsäure, deren Schmelzpunkt über 290° liegt, erhalten.

Etwas hiervon abweichende Resultate erhielt J. Klingel¹⁾ bei der Einwirkung von Kalihydrat auf eine Jodisophtalsäure der gleichen Constitution, insofern als sich nicht Oxyisophtalsäure, wie zu erwarten gewesen wäre, sondern *p*-Oxybenzoessäure gebildet hatte. Mir scheint dieser Unterschied durch die Versuchsbedingungen hervorgerufen zu sein; da Klingel die Jodisophtalsäure mit einem grossen Ueberschuss sehr concentrirter Kalilauge im Einschlussrohr auf 180° erhitzt, ist es sehr wohl möglich, dass die zunächst gebildete Oxyisophtalsäure sofort unter Kohlensäureabspaltung, die bei dieser Säure ziemlich leicht eintritt, in *p*-Oxybenzoessäure umgewandelt worden ist.

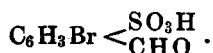
Die Sulfogruppe hat den gleichen Einfluss wie die Carboxylgruppe auf das Halogen; as. Brombenzoldisulfosäure ($\text{Br} : \text{SO}_3\text{H} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 4$) verhält sich ganz wie Bromisophtalsäure, besonders leicht reagirt das entsprechende Disulfamid mit alkoholischem Ammoniak. Schon beim Zusammenbringen dieser beiden Körper tritt eine solche Wärmeentwicklung ein, dass der Alkohol zu sieden beginnt. Die Bromsulfbenzoessäuren ($\text{Br} : \text{CO} : \text{SO}_2 = 1 : 2 : 4$ bez. $1 : 4 : 2$) enthalten gleichfalls ein leicht ersetzbares Halogenatom. Ueber die betreffenden Versuche berichtet Herr Paul Fischer in der nächsten Abhandlung.

Ich habe dann noch einige andere Körper, die zwei verschiedene negative Gruppen in *o*- und *p*-Stellung neben dem Halogen enthalten, nämlich die *p*-Brom-*m*-cyanbenzoessäure und den *p*-Brom-*m*-sulfo benzaldehyd, auf die Ersetzbarkeit des Halogenatoms hin untersucht. Zwar gelang es mir nicht durch Einschliessen der Bromcyanbenzoessäure mit alkoholischem Ammoniak bei 180° während 4 Std. eine Säure zu erhalten, die keine Halogenreaction mit Kupfer mehr zeigte, doch konnte ich auf folgende Weise darthun, dass in der That

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2702.

Halogen ausgetreten war. Der Alkohol wurde zunächst verdunstet, der Rückstand aufgenommen und Salpetersäure bis zu schwach saurer Reaction zugesetzt. Nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Säure wurde das Filtrat mit einem Ueberschuss von Salpetersäure und etwas Silbernitrat versetzt und erhitzt, wodurch ein Niederschlag von Bromsilber erhalten wurde.

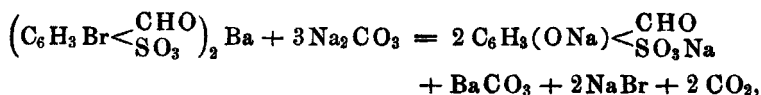
p-Brom-*m*-sulfobenzaldehyd,



7 g Brombenzaldehyd wurden in 50 g 18procentiger rauchender Schwefelsäure gelöst, die Temperatur erhöhte sich dabei nur wenig und die Lösung färbte sich roth. Ich erwärmte solange, bis eine Probe in Wasser gegossen sich vollkommen löste; die Temperatur musste kurze Zeit bis 150° gesteigert werden, ehe dieser Punkt erreicht war. Die Säure wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die vom schwefelsauren Baryt getrennte Flüssigkeit eingedampft. Das Baryumsalz des Bromsulfobenzaldehyds krystallisirt aus der genügend eingeeengten Flüssigkeit in Nadeln, seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br} < \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{SO}_3 \end{smallmatrix})_2 \text{Ba} + 5 \text{H}_2\text{O}$; das Krystallwasser entweicht erst bei einer Temperatur von 220° vollkommen.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	11.92	12.42 pCt.
für das wasserfreie Salz		
Ba	20.60	20.67 »

Beim Kochen mit kohlensaurem Natron in wässriger Lösung setzt sich das Baryumsalz nach folgender Gleichung um:



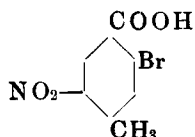
indem das Natriumsalz des *p*-Oxy-*m*-sulfobenzaldehyds entsteht. Auf eine Reindarstellung dieser Verbindung habe ich verzichtet, da es für den vorliegenden Zweck genügte, den Nachweis zu liefern, dass das Halogen herausgenommen worden war. Filtrirt man nämlich vom kohlen-sauren Baryt ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an, so entsteht auf Zusatz von Silbernitrat ein Niederschlag von Bromsilber.

Aus den in der vorhergehenden und in früheren Veröffentlichungen mitgetheilten Versuchen lässt sich folgende Regel ableiten:

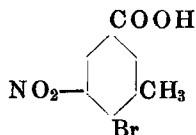
»Das Halogenatom des Benzolkernes ist bei gleichzeitiger Anwesenheit zweier negativer Gruppen in *o*- und *p*-Stellung, die gleich oder ungleich sein können, leicht durch andere zu ersetzen; ist nur eine negative Gruppe vorhanden, so findet keine Umsetzung statt, ausser bei der Nitrogruppe«.

Zweifellos wird ein Austausch auch dann möglich sein, wenn die beiden negativen Gruppen sich in *o*-Stellung zum Halogen befinden, wie dies beim *v*-Joddinitrobenzol ($J:NO_2:NO_2 = 1:2:6$) der Fall ist, das mit alkoholischem Ammoniak *v*-Dinitranilin liefert ¹⁾.

Die Methylgruppe scheint ohne Einfluss auf diese Reactionen zu sein. Fileti und Crosa ²⁾ erhielten durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf eine Bromnitrotoluylsäure der Constitution:



s. *m*-Nitro-*o*-amidotoluylsäure. Hr. Kossak hat gelegentlich einer Untersuchung über *p*-Brom-*m*-toluylsäure, über die er später berichten wird, gefunden, dass die durch Nitrirung entstehende Säure, die folgende Constitution hat:



gleichfalls das Halogen leicht gegen die Amidogruppe austauscht.

In welcher Weise andere im Kern enthaltene Gruppen, deren Charakter nicht negativer Natur ist, die Ersetzbarkeit des Halogenatoms beeinflussen werden, soll gleichzeitig untersucht werden.

Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf die *o*-Anilido-*m*-sulfobenzoësäure und as. *o*-Anilidoisophtalsäure zu untersuchen.

¹⁾ Körner, Jahresber. 1875, 345.

²⁾ Diese Berichte XXII, 235 c.