

Mitteilung aus dem chemischen Institut der  
Technischen Hochschule Karlsruhe.

Über die Bromierung der beiden Naphtylamine;

von

Hartwig Franzen und Erling Aaslund.

Es ist bekannt, daß bei der Bromierung des Anilins die Wasserstoffatome in den Stellungen 2, 4 und 6 substituiert werden, und daß das 2,4,6-Tribromanilin der weiteren Substitution durch Brom einen erheblichen Widerstand entgegensetzt. Da die Ermittlung der Substituentenanzahl, die sich leicht in ein Molekül einführen läßt, für die Kenntnis der Affinitätsverteilung eine gewisse Bedeutung besitzt, haben wir untersucht, wieviel Kernwasserstoffatome der beiden Naphtylamine sich auf indirektem Wege durch Brom ersetzen lassen.

Zur Einführung der Bromatome benutzten wir die Methode, welche von dem einen von uns, gemeinsam mit Eidis<sup>1)</sup> und mit Henglein<sup>2)</sup> in Anlehnung an eine Beobachtung von Hantzsch<sup>3)</sup> weiter ausgearbeitet wurde. Die Naphtylamine oder Bromnaphtylamine werden in ihre Benzylidenverbindungen verwandelt, an diese Brom addiert und die Dibromide durch Pyridin oder kochenden Alkohol umgelagert, wobei dann unter Wanderung des am Stickstoff sitzenden Bromatoms kernbromierte Naphtylamine entstehen.

Auf diesem Wege sind von dem einen von uns, gemeinschaftlich mit Eidis, schon zwei Bromatome in das 2-Naphtylamin eingeführt und das 1,6-Dibrom-2-naphtylamin erhalten worden. Seine Benzylidenverbindung gibt ein Dibromid, welches beim Verkochen mit Alkohol aber unverändertes 1,6-Dibrom-

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 88, 755 (1913).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 91, 245 (1915).

<sup>3)</sup> Ber. 23, 2774 (1890).

2-naphtylamin zurückliefert; eine Wanderung des Broms in den Kern erfolgt also unter diesen Umständen nicht. Es lassen sich auf diesem Wege aber doch drei Bromatome in das 2-Naphtylamin einführen, wenn man vom Benzyliden-1-brom-2-naphtylamin ausgeht, Brom anlagert, durch Pyridin umsetzt, wieder Brom anlagert und nun mit Alkohol verkocht; alle Operationen werden in derselben Flüssigkeitsmenge vorgenommen, ohne eines der auftretenden Zwischenprodukte zu isolieren. Es entsteht ein Tribrom-2-naphtylamin, welches mit dem von Claus und Philipson<sup>1)</sup> durch direktes Bromieren von 1-Brom-2-naphtylamin und von 1,6-Dibrom-2-naphtylamin gewonnenen identisch ist. Mit der Konstitution dieses Tribromkörpers beschäftigten sich Claus und Jaeck<sup>2)</sup>, welche zu dem Ergebnis kamen, daß 1,4,6-Tribrom-2-naphtylamin vorläge. Der von diesen beiden Forschern geführte Konstitutionsbeweis ist jedoch in bezug auf das dritte eingeführte Bromatom ganz unsicher; sicher ist nur, daß das zuletzt eingeführte in der 3- oder 4-Stellung sitzt.

Das 1,6,2-Tribrom-2-naphtylamin bildet, ebenso wie das 2,4,6-Tribromanilin, keine Benzylidenverbindung mehr. Zur Gewinnung eines Tetrabrom-2-naphtylamins wurde deshalb vom Benzyliden-2-naphtylamin ausgegangen, Brom angelagert, mit Pyridin umgesetzt und das Verfahren noch zweimal wiederholt; dann wurde nochmals bromiert und schließlich mit Alkohol verkocht. Alle Operationen wurden in derselben Flüssigkeitsmenge ohne Isolierung von Zwischenprodukten vorgenommen. Als Endprodukt wurde anstatt des erwarteten Tetrabromderivates 1,6,2-Tribrom-2-naphtylamin in sehr guter Ausbeute erhalten. Mehr als drei Bromatome lassen sich also nicht mit Leichtigkeit in das 2-Naphtylamin einführen.

Das 2,4-Dibrom-1-naphtylamin, welches schon von Meldola<sup>3)</sup> auf einem anderen Wege gewonnen wurde, läßt sich ausgehend vom Benzyliden-1-naphtylamin nach der weiter oben geschilderten Methode in recht guter Ausbeute erhalten. Der erstere Körper liefert eine Benzylidenverbindung, aus welcher

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 43, 56 (1891).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 58, 13 (1898).

<sup>3)</sup> Ber. 12, 1961 (1879).

sich aber kein reines Dibromid gewinnen ließ. Es wurde nun versucht, in der im experimentellen Teil geschilderten Weise ein Tribrom-1-naphtylamin zu erhalten, aber vergeblich; weiter als bis zum 2,4-Dibrom-1-naphtylamin ließ sich die Bromierung nicht treiben.

Aus der vorliegenden Untersuchung folgt, daß sich in das 1-Naphtylamin mit Leichtigkeit nur zwei und in das 2-Naphtylamin nur drei Bromatome einführen lassen; der weiteren Substitution durch Brom wird ein erheblicher Widerstand entgegengesetzt. Diese Regel dürfte auch für die Einführung anderer Substituenten in die Naphtylamine Geltung haben.

### Experimentelles.

#### Benzyliden-1,6-dibrom-2-naphtylamin.

22,6 g 1,6-Dibrom-2-naphtylamin werden mit 9 g Benzaldehyd eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und die Masse nach dem Erkalten aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, gelbe Nadeln, die bei 101—103° schmelzen. Ausbeute: 75% der berechneten.

I. 0,1560 g gaben 0,1510 g AgBr.

II. 0,2310 g gaben 0,2210 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{12}H_{11}NBr_2$ :		I.	II.
Br	41,12	41,41	40,90 %.

#### Benzyliden-1,6-dibrom-2-naphtylamindibromid.

19,5 g (50 MM) Benzyliden-1,6-dibrom-2-naphtylamin werden in 200 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung eine Lösung von 8 g Brom (50 MM) in 100 ccm Chloroform unter Rühren hinzugefügt, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Das Ganze erstarrt zu einem dunkelgrauen Brei, der abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet wird. Dunkelgraues Pulver. Ausbeute 16 g, entsprechend 57% der berechneten.

0,2063 g gaben 4,6 ccm N bei 16° und 738 mm.  
 0,4920 g gaben 11,2 ccm N bei 16° und 738 mm.  
 0,2815 g gaben 0,3840 g AgBr.  
 0,2770 g gaben 0,3900 g AgBr.

Berechnet für $C_{17}H_{11}NBr_4$ :		Gefunden:	
N	2,5	2,5	2,6 %
Br	58,31	58,39	58,80 „

Durch Kochen mit Alkohol ließ sich der Körper nicht umlagern. Er verwandelte sich in ein graues Pulver; die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhaltenen schwach rötlichen Nadeln zeigten den Schmp. 119—120° des 1,6-Dibrom-2-naphtylamins.

### 1,6,?-Tribrom-2-naphtylamin.

78 g Benzyliden-1-brom-2-naphtylamin werden in 200 ccm Chloroform gelöst und tropfenweise unter Rühren und Kühlen mit Eis eine Lösung von 43,5 g Brom in 100 ccm Chloroform hinzugefügt. Die Temperatur darf dabei nicht über 30° steigen. Der dicke, braungelbe Brei von Benzyliden-1-brom-2-naphtylaminidibromid wird mit 20 g Pyridin versetzt, wobei sich unter schwacher Erwärmung eine braungelbe Lösung bildet. Diese wird nun genau ebenso, wie weiter oben geschildert, wieder mit einer Lösung von 43,5 g Brom in 100 ccm Chloroform versetzt, der dicke Niederschlag abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und mit absolutem Alkohol einige Zeit lang gekocht, wobei er sich in ein dunkelgraues Pulver verwandelt. Dieses wird abgesaugt, unter Zusatz von Ammoniak in viel heißem Alkohol gelöst, die Lösung in viel kaltes Wasser gegossen und der rötliche, flockige Niederschlag aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Kleine, schwach rötliche Krystallaggregate vom Schmp. 141°. Ausbeute 28 g, entsprechend 32% der Theorie.

- I. 0,1840 g gaben 0,2670 g AgBr.  
 II. 0,2630 g gaben 0,3910 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_6NBr_3$ .		Gefunden:	
		I.	II.
Br	63,16	62,51	62,72 %

Das 1,6,2-Tribrom-2-naphtylamin läßt sich nicht mit Benzaldehyd zu einer Benzylidenverbindung vereinigen.

38 g Tribrom-2-naphtylamin (100 MM) wurden mit 12 g Benzaldehyd (100 MM = 10,6 g) eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt; es bildete sich weder eine homogene Schmelze, noch war eine Wasserabspaltung zu bemerken. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden schwach rötliche Blättchen erhalten, die bei 143—144° schmolzen. Ausbeute 30 g. Es lag unverändertes Tribrom-2-naphtylamin vor.

38 g Tribrom-2-naphtylamin wurden mit 12 g Benzaldehyd  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 140—150° erhitzt, wobei sich eine homogene, dunkle Schmelze bildete. Die beim Erkalten harzig erstarrende Masse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Rotes, krystallines Pulver, welches bei 100—105° zusammensinterte. Ausbeute 5 g.

I. 0,1150 g gaben 0,1010 g AgBr.

II. 0,1295 g gaben 0,1050 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{17}H_{10}NBr_3$ :		I.	II.
Br	51,7	37,44	38,00 %.

#### Versuch zur Gewinnung von Tetrabrom-2-naphtylamin.

231 g Benyliden-2-naphtylamin (1000 MM) wurden in 700 ccm Chloroform gelöst und unter Rühren und Kühlen mit Eis eine Lösung von 160 g Brom (1000 MM) in 100 ccm Chloroform derart zufließen gelassen, daß dabei die Temperatur nicht über 30° stieg. Nach zweistündigem Stehen wurden in den dicken, gelben Brei 79 g Pyridin (1000 MM) eingerührt; unter schwacher Temperaturerhöhung ging alles mit dunkler Farbe in Lösung. Das ganze Verfahren wurde noch zweimal wiederholt. Dann wurden nochmals 160 g Brom eingerührt, wobei sich nur ein ganz geringfügiger Niederschlag abschied. Die Lösung wurde nach Zusatz von 500 ccm Alkohol einige Zeit lang am Rückflußkühler gekocht; am nächsten Tage hatte sich ein dicker Krystallbrei abgeschieden, der abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet wurde. Braunrotes Pulver, welches bei 140—143° schmolz. Ausbeute 320 g. Umkrystallisieren aus Alkohol ergab braune Blättchen, die bei 143° schmolzen.

- I. 0,1600 g gaben 0,2360 g AgBr.  
 II. 0,1580 g gaben 0,2370 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{10}H_8NBr_2$ :		I.	II.
Br	63,0	63,18	63,00 %.

Wie die Analyse zeigt, liegt Tribrom-2-naphtylamin vor. Die Ausbeute an diesem Körper beträgt 83% der berechneten.

### 2,4-Dibrom-1-naphtylamin.

231 g Benzyliden-1-naphtylamin (1000 MM) werden in 650 ccm Chloroform gelöst und unter denselben Bedingungen, wie bei den anderen Bromierungen, eine Lösung von 160 g (1000 MM) hinzufließen gelassen. Der dicke, gelbe Brei wird nach zweistündigem Stehen mit 79 g Pyridin (1000 MM) versetzt, in die erhaltene dunkle Lösung wieder 160 g Brom fließen gelassen, nach zweistündigem Stehen mit 300 ccm absolutem Alkohol versetzt und einige Zeit lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein dicker Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet wird. Hellgraues Pulver; Ausbeute 180 g. Das Filtrat wird so lange mit Wasserdampf destilliert, bis kein Chloroform und kein Alkohol mehr übergeht, der abgeschiedene dunkle Kuchen in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung in viel Wasser gegossen, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Graues Pulver. Ausbeute 30 g. Gesamtausbeute 210 g oder 70% der Theorie. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 113—115°.

- 0,2860 g gaben 13,0 ccm N bei 20° und 754 mm.  
 0,2180 g gaben 10,0 ccm N bei 20° und 754 mm.  
 0,3465 g gaben 0,4300 g AgBr.  
 0,2470 g gaben 0,3065 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_8NBr_2$ :		Gefunden:	
N	4,7	5,1	5,2 %
Br	53,15	53,00	53,20 „.

### Benzyliden-2,4-dibrom-1-naphtylamin.

30,1 g 2,4-Dibrom-1-naphtylamin (100 MM) werden mit 12 g Benzaldehyd 1 Stunde lang auf dem siedenden Wasser-

bade erhitzt. Die erhaltene dunkle Schmelze erstarrt beim Stehen in einer Kältemischung allmählich zu einer krystallinen Masse. Sie wird aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltene krystalline Masse schmilzt bei 75—76°. Ausbeute 23 g, entsprechend 60% der berechneten.

I. 0,1870 g gaben 0,1790 g AgBr.

II. 0,1720 g gaben 0,1660 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{17}H_{11}NBr_2$ :		I.	II.
Br	41,1	41,0	41,38 %.

### Versuche zur Darstellung von Tribrom- 1-naphtylamin.

20 g (50 MM) Benzyliden-2,4-dibrom-1-naphtylamin wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und 8 g Brom (50 MM), gelöst in 50 ccm Chloroform, langsam unter Kühlung hinzufießen gelassen, wobei sich ein dunkler Niederschlag bildete. Nach einstündigem Stehen wurden 50 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt, zwei Stunden lang gekocht und der am nächsten Tage ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 7 g. Durch Umlösen aus Alkohol wurden bräunliche Krystallaggregate erhalten, die bei 93—95° schmolzen. Trotzdem der Schmelzpunkt niedriger liegt als der des 2,4-Dibrom-1-naphtylamins (118°), deuten die Brombestimmungen auf diesen Körper hin.

I. 0,1212 g gaben 0,1470 g AgBr.

II. 0,1110 g gaben 0,1355 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{16}H_9NBr_3$ :		I.	II.
Br	53,15	51,90	52,34 %.

Die Mutterlauge von den ersten 7 g wurde möglichst weit eingedampft, der dunkle Rückstand unter Zusatz von Ammoniak in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt; hellbraunes Pulver, welches bei 85—90° schmolz. Auch hier dürfte ein verunreinigtes 2,4-Dibrom-1-naphtylamin vorliegen.

231 g Benzyliden-1-naphtylamin (1000 MM) wurden in der weiter oben geschilderten Weise zweimal mit Brom und Pyridin behandelt. Dann wurden zum dritten Male 160 g Brom

(1000 MM), gelöst in 50 ccm Chloroform, eingerührt, nach zwei Stunden 50 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt und einige Zeit lang gekocht. Am nächsten Tage hatte sich aus der dunklen Lösung ein dicker Niederschlag abgeschieden; er wurde abgesaugt und getrocknet. Hellgraues Pulver. Ausbeute 90 g. Das Filtrat wurde mit Wasserdampf destilliert, bis kein Chloroform und Alkohol mehr überging, und das zurückbleibende dunkle Harz so lange mit Alkohol ausgekocht, als noch Lösung erfolgte. Die alkoholischen Lösungen wurden in viel Wasser eingerührt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Braunes Pulver; Ausbeute 100 g. Gesamtausbeute 190 g. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 102 bis 105°. Nach der Analyse dürfte ein verunreinigtes 2,4-Dibrom-1-naphtylamin vorliegen.

- I. 0,3745 g gaben 0,4370 g AgBr.  
 II. 0,2730 g gaben 0,3220 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{10}H_7NBr_2$ :		I.	II.
Br	53,15	50,0	50,11 %.

---