

**485. S. Levy und K. Jedlička: Ueber die Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure und Chloranilsäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Genf.]

(Eingegangen am 22. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Heft 11 dieser Berichte theilen A. Hantzsch und K. Schniter mit, dass der von Stenhouse <sup>1)</sup> durch Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure erhaltene Körper  $C_6HBr_{11}O$  nichts anders als das bekannte Perbromaceton sei.

Wir haben uns ebenfalls im Anschluss an die Arbeiten des Einen<sup>2)</sup> von uns »Ueber Chlor- und Bromderivate des Chinons« bereits seit längerer Zeit mit ähnlichen Versuchen beschäftigt und können zunächst constatiren, dass die Annahme der genannten beiden Chemiker vollständig richtig ist. Bei der Analyse der von Stenhouse erhaltenen Verbindung ergaben sich uns folgende Zahlen:

Berechnet			Gefunden						
für	für		Stenhouse.						
$C_6HBr_{11}O$	$C_3Br_6O$	I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	
C 7.43	6.76	7.40	7.45	—	—	7.24	7.29	—	pCt.
H 0.10	—	0.15	0.10	—	—	0.19	0.25	—	»
Br 90.82	90.22	—	—	90.80	90.93	—	—	90.80	»
O 1.65	3.02	—	—	—	—	—	—	—	»

Interessant ist das Verhalten des Perbromacetons gegen Phenylhydrazin. — Phenylhydrazin wirkt auf Perbromaceton so energisch ein, dass zur Mässigung der Reaction als Verdünnungsmittel Aether hinzugefügt wurde.

Lässt man zu in Aether gelöstem Perbromaceton eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin hinzufliessen, so bemerkt man sogleich eine Abscheidung blättriger Krystalle von bromwasserstoffsäurem Phenylhydrazin, die nach einigem Stehen sich nicht mehr vermehren. Trotzdem der Versuch unter Abkühlung mit Eis vorgenommen wurde, trat lebhaft Stickstoffentwicklung ein; nach dem Auswaschen des bromwasserstoffsäuren Salzes mit Aether, wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, wobei unangegriffenes Phenylhydrazin in die saure Lösung geht, das beim Verdunsten des Aethers restirende tiefbraun bis schwarzgefärbte Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben (im Destillationsrückstand hinterblieben schwarze, theerige Massen), mit Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt. Die Temperatur stieg hierbei fast sofort auf 150° und zwischen 154—157° geht der bei

<sup>1)</sup> Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 17.

<sup>2)</sup> Levy, Schultz, Ann. Chem. Pharm. 210, 140; Levy, diese Berichte XVI, 1444; XVIII, 2366.

weitem grösste Theil des Reactionsproductes als farbloses Oel über, das nach nochmaliger Destillation bei  $155-156^{\circ}$  siedet und sich bei näherer Prüfung als Monobrombenzol erwies. Behufs genauen Vergleiches haben wir Brombenzol aus Benzol und Brom dargestellt und beide Verbindungen in einem Parallelversuche nach den bekannten Angaben von Walker und Zincke nitriert; beide lieferten dasselbe *p*-Bromnitrobenzol vom Schmelzpunkt  $125^{\circ}$ .

Die Einwirkung von Brom auf Chloranilsäure verlief ganz in derselben Weise wie Stenhouse es bereits angiebt und konnten wir mit Leichtigkeit das von jenem Forscher beschriebene, bei  $79^{\circ}$  schmelzende Product erhalten, welchem Stenhouse die Formel  $C_6Br_8Cl_3OH$  giebt. Diese Verbindung entsteht auch wenn man statt der freien Anilsäure deren Kaliumsalz anwendet. Während Stenhouse die Reindarstellung des gelbgefärbten Rohproductes durch wiederholte Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff bewirkt hat, haben wir es vorgezogen, Eisessig anzuwenden und erhielten so schöne durchsichtige Krystalle, die das Licht stark brechen und dem monosymmetrischen System angehören.

#### Einwirkung von Barythydrat.

Wird diese Verbindung (10 g) mit einer Lösung von reinem Barythydrat (8 g) in Wasser ( $\frac{1}{2}$  L) übergossen, und das Gemisch darauf in einem Destillirapparate zum Sieden erhitzt, so macht sich alsbald ein angenehm süsslicher, dem Chloroform sehr ähnlicher Geruch bemerkbar und an Stelle der Krystalle fällt ein schweres Oel zu Boden, das mit den Wasserdämpfen abdestillirt und in der üblichen Weise gereinigt, als Chlorbromoform (Chlordibrommethan) erkannt wurde. Daneben entsteht kohlen-saures Baryum, Brombaryum und Chlorbaryum. Aus 10 g erhielten wir 6 g reines Chlordibrommethan. Dasselbe bildet eine süsslich riechende, farblose, am Licht gelb werdende Flüssigkeit, deren Siedepunkt nach unseren Versuchen bei 730 mm Druck zwischen  $118-120^{\circ}$  gefunden wurde. In einer Kältemischung wird es bei  $-20^{\circ}$  noch nicht fest.

Berechnet für $CHBr_2Cl$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	5.75	5.81	5.64	5.85	—
H	0.48	1.02	0.93	0.63	—
Br <sub>2</sub>	76.74	—	—	—	76.26
Cl	17.02	—	—	—	17.57
	93.76				93.83

Die Dampfdichtebestimmung, nach der Methode von V. Meyer im Anilindampf ausgeführt, ergab die Moleculargrösse  $CHBr_2Cl$ .

Berechnet für $CHBr_2Cl$		Gefunden	
		I.	II.
D	7.22	7.43	7.31

pCt.

,

,

pCt.

Die Bildung dieses einfachen Methanderivats ist soviel wir wissen erst einmal beobachtet worden und zwar von O. Jacobson und R. Neumeister<sup>1)</sup>, die es aus Chlorobromalhydrat mittelst Kalilauge gewonnen und kurz beschrieben haben.

Der gleichen Zersetzung d. h. der Abspaltung von Chlorbromform begegnet man wiederum, wenn der von Stenhouse durch Einwirkung von Brom auf Chloranilsäure erhaltene Körper mit Ammoniak behandelt wird.

### Einwirkung von Ammoniak.

Leitet man trockenes Ammoniakgas in eine abgekühlte Lösung der Verbindung in wasserfreiem Aether, so tritt sogleich unter Erwärmung der Flüssigkeit Reaction ein, beim Verdunsten der mit Ammoniak gesättigten Lösung scheidet sich eine blättrige Krystallmasse ab und aus den letzten Mutterlaugen konnte Monochlordibrommethan isolirt werden.

Die blättrige Krystallmasse lässt sich durch Krystallisation aus siedendem Wasser leicht reinigen und fällt beim Erkalten der wässerigen, neutral reagirenden Lösung in farblosen, farrenkräuterartig aneinander gereihten Prismen mit matter Oberfläche aus; in Schwefelkohlenstoff und Benzol schwer löslich, wird sie von Aether und Chloroform leicht aufgenommen und kann besonders aus letzterem Lösungsmittel in gut ausgebildeten, kleinen, durchsichtigen, quadratischen Tafeln erhalten werden. Ihren Schmelzpunkt fanden wir bei 127°. Die Analyse der bei 80° getrockneten Substanz ergab Werthe, die für die Formel  $C_2H_2Br_2ClON$  (Dibromchloracetamid)<sup>2)</sup> stimmen.

Berechnet für  $CBr_2Cl-CONH_2$

$C_2$	9.54 pCt.
$H_2$	0.79 »
N	5.56 »
$Br_2$	63.61
Cl	14.11
	77.77 pCt.

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
$C_2$	9.38	9.44	9.61	—	—	—	—	—	—	—	—
$H_2$	0.91	0.94	1.05	—	—	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	6.04	6.04	5.75	5.80	—	—	—	—
$Br_2$	—	—	—	—	—	—	—	63.81	64.18	64.48	64.34
Cl	—	—	—	—	—	—	—	14.45	14.18	13.77	13.60
								78.26	78.36	78.25	77.94.

<sup>1)</sup> O. Jacobson und R. Neumeister, diese Berichte XV, 601.

<sup>2)</sup> Nach R. Neumeister liegt der Schmelzpunkt des Dibromchloracetamids, welches dieser Forscher zuerst aus Chlordibromessigsäureäthyläther mittelst Ammoniak erhalten hat, bei 125°.

Die Analysen sind mit Material von verschiedenen Darstellungen, Analyse I mit chromsaurem Blei, Analyse II und III mit Kupferoxyd ausgeführt worden.

Das Auftreten von Chlorbromoform und Kohlensäure beim Behandeln der Stenhouse'schen Verbindung vom Schmelzpunkt  $79^{\circ}$  mit Barythydrat einerseits, andererseits der Zerfall in Chlorbromoform und Dibromchloracetamid durch Ammoniak spricht dafür, dass unser Ausgangsmaterial nichts anderes ist als das bisher noch nicht bekannte Tetrabromdichloracetone, wonach also die Einwirkung von Brom auf Chloranilsäure in analoger Weise verläuft wie diejenige von Brom auf Bromanilsäure.

Analog wie auf Perbromaceton wirkt Phenylhydrazin auch auf Tetrabromdichloracetone ein und liefert ein neutrales, bei  $135\text{--}160^{\circ}$  siedendes Oel, welches wohl nichts anderes ist als ein Gemenge von Chlor- und Brombenzol.

Mit der Untersuchung der Mutterlaugen, welche bei der Einwirkung von Brom auf Chloranilsäure und Bromanilsäure entstehen, scheint sich Stenhouse nicht weiter beschäftigt zu haben. Aus denselben haben wir neben nicht unbeträchtlichen Mengen Oxalsäure, deren Bildung durch die Analyse der freien Säure und ihres Calciumsalzes erwiesen wurde,

	Berechnet für $C_2H_2O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	26.66	26.55	26.67 pCt.
H <sub>2</sub>	2.22	2.86	2.89 „
O <sub>4</sub>	71.12	—	— „
Ber. für $C_2O_4Ca$		Gefunden	
Ca	31.25	31.20 pCt.	

Chlordibrommethan resp. Bromoform nachweisen können.

Es sind dies aber wohl nicht die einzigen, in den Mutterlaugen sich vorfindenden Producte. — Wir behalten uns vor in einer ausführlichen Mittheilung an anderer Stelle hierauf zurückzukommen.

Genf, im Juli 1887.