

### 130. John Henry Coste und Ernest J. Parry: Ueber die Nitrirung von Brombenzol.

(Eingegangen am 9. März.)

Da wir eine beträchtliche Quantität *o*-Nitrobrombenzol brauchten und bei der Durchsicht der verschiedenen darüber gemachten Angaben fanden, dass die directe Nitrirung des Brombenzols nur geringe Mengen der Orthoverbindung liefert, haben wir eine Reihe von Versuchen über die Nitrirung dieser Verbindung ausgeführt, um zu untersuchen, ob sich dabei eine irgendwie beträchtlichere Menge *o*-Nitrobrombenzol erhalten lassen. Wir fanden, dass Griess<sup>1)</sup>, welcher seine Versuche anstellte, bevor die Orthoverbindung beschrieben worden war, bei der Nitrirung des Brombenzols lediglich ein Nitrobrombenzol vom Schmp. 120° erhalten konnte, so dass er die Richtigkeit von Couper's Beschreibung des von ihm erhaltenen Nitrirungsproducts vom Schmp. 90° anzweifelte. Hübner und Alsberg<sup>2)</sup> stellten durch Nitriren mit gut gekühlter rauchender Salpetersäure kleine Mengen der Orthoverbindung neben der Paraverbindung dar. Walker und Zinke<sup>3)</sup> fanden, dass, wenn man die Temperatur der rauchenden Salpetersäure auf 90—95° hält, die Ausbeute der Orthoverbindung vergrössert wird. Obgleich keine Zahlen bezüglich des Mengenverhältnisses der Isomeren angegeben werden, so ist es doch klar, dass nur geringe Mengen an Orthonitrobrombenzol erhalten wurden.

Da wir einer grösseren Menge dieser Verbindung für einige Versuche bedurften, mit denen wir beschäftigt sind, so versuchten wir, dieselben aus *o*-Nitroacetanilid nach der Hydrolyse durch die bekannte Diazoperbromidreaction darzustellen. Die Ausbeute war eine sehr schlechte und das Product sehr unrein. Bei Anwendung der Paraverbindung wurden nur 56 pCt. der theoretischen Menge an Nitrobrombenzol erhalten und war dasselbe schwer zu reinigen.

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurde die Trennung der Para- und Orthoverbindung durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol bewirkt. Während die Paraverbindung in heissem Alkohol leicht löslich ist und sich in der Kälte bis zu 1.4 g in 100 ccm Alkohol löst, so ist sie, obgleich in heissem, verdünntem Alkohol (1 Th. holzgeisthaltigen Sprit auf 1 Th. Wasser) noch ziemlich leicht löslich, in kaltem Alkohol von dieser Concentration fast unlöslich, indem 100 ccm desselben nur 0.1 g aufnehmen. Diese Thatsache bildet die Grundlage einer exacten Trennungsmethode. Durch Krystallisation des Rohproducts aus verdünntem Alkohol kann die gesammte Para-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 5, 84.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 156, 308.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 5, 114.

verbindung nach einmaliger Krystallisation fast rein erhalten werden. Die Orthoverbindung, welche viel löslicher ist, scheidet sich aus der Mutterlauge in Gestalt langer Nadeln oder als Oel langsam aus. Die Reinheit der verschiedenen Krystallisationen wurde an den Schmelzpunkten erkannt; der Schmelzpunkt der Paraverbindung liegt bei 125°, der der Orthoverbindung in reinem Zustande nur bei 40°.

*Nitrirung des Brombenzols mit rauchender Salpetersäure bei 100°.*

Rauchende Salpetersäure (20 ccm) wurde in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt und Brombenzol (10 ccm = 15 g) mittels eines Scheidetrichters bis unter die Oberfläche der Säure einfließen gelassen. Es entwickelten sich Ströme salpetriger Dämpfe und die Reaction wurde weiter geführt, bis die Entwicklung aufhörte. Das Product wurde darauf in Wasser gegossen und eine gewöhnlich hell citronengelbe, körnige Masse, welche flockige Krystalle enthielt, dadurch zur Abscheidung gebracht. Ihr Gewicht betrug 12.79 g, nachdem sie auf Papier an der Luft getrocknet war. Eine weitere Menge von 0.3 g vom Schmp. 38—84°, offenbar ein Gemisch von Para- und Orthoverbindung, liess sich aus der sauren Flüssigkeit gewinnen.

Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden die folgenden Fractionen erhalten:

	7.31 g vom Schmp. 125.5° ( <i>p</i> -Verbindung),	
aus der Mutterlauge	0.81 » » 41° (lange Nadeln)	} 3.88 g ( <i>o</i> -Verbindung).
	1.69 » » 41° » »	
beim Verdünnen	0.54 » » 38° » »	
	0.84 » » 36.5–40° » »	

Gesammte Ausbeute 66.3 pCt. der Theorie.

Mengenverhältniss (thatsächlich abgeschiedene Mengen)

para : ortho = 1 : 0.53.

Die geringe Ausbeute in diesem Falle rührt ohne Zweifel von einer Verflüchtigung sowohl der Ortho- als auch der Paraverbindung während des Nitrirungsprocesses her, denn sowohl bei diesem, als bei all unseren anderen Versuchen verlief die Reaction ohne jede Bildung theeriger Nebenproducte und ohne jede Verfärbung der Flüssigkeit.

*Nitrirung mit kalter rauchender Salpetersäure.*

15 g Brombenzol wurden langsam in 20 ccm. rauchender Salpetersäure einfließen gelassen. Die Reaction begann sofort und es trat reichliche Entwicklung salpetriger Dämpfe ein, indem sich die Mischung erhitze. Als die Reaction vollständig vorüber war, wurde das ganze in ein grosses Volum Wasser gegossen, die feste Substanz abfiltrirt und gut mit Wasser ausgewaschen, um sie von aller über-

schüssigen Säure zu befreien. Das rohe Gemenge wog, nachdem es 3 Tage getrocknet war, 18.43 g und schmolz bei 100—101°, doch fand schon bei weit niedrigerer Temperatur Erweichen und theilweises Schmelzen statt. Es wurde in heissem verdünntem Alkohol gelöst und die folgenden Krystallfractionen in Zwischenräumen von 1 bis zu 4 Tagen gesammelt.

	10.17 g vom Schmp. 123°	(p-Verbindung)
Aus d. Mutterlauge	2.13 » » »	37°
	2.23 » » »	40°
	1.28 » » »	39°
	0.77 » » »	39°
	0.21 » » »	38°

6.62 g (o-Verbindung).

Gesammtausbeute 95.2 pCt.

Mengenverhältniss (thatsächlich abgeschiedene Mengen)

para : ortho = 1 : 0.65.

*Nitrirung mit Salpetersäure (1.42) und Schwefelsäure.*

15 g Brombenzol wurden in eine gutgekühlte Mischung von 15 ccm Salpetersäure (1.42) und 15 ccm Schwefelsäure einfließen gelassen.

Die Reaction ging viel weniger heftig vor sich als in dem vorhergehenden Falle und die Dampfentwicklung und Erhitzung verliefen langsamer. Als keine weitere Reaction mehr eintrat, wurde die Mischung gelinde erwärmt, um die Reaction sicher zu Ende zu führen, und darauf mit viel Wasser verdünnt. Das Rohproduct wurde gut ausgewaschen und abgetrennt, es wog nach dem Trocknen 18.9 g und schmolz vollständig nahe bei 100°, wurde jedoch schon bei weit niedrigerer Temperatur weich. Beim Auflösen und Krystallisiren wurden die folgenden Fractionen in Zwischenräumen von 1 bis zu 4 Tagen erhalten.

	9.22 g vom Schmp. 126°
Aus d. Mutterlauge	0.84 » » » 118°
	1.22 » » » ca. 60°
	1.32 » » » 39°
	1.02 » » » 39°
	1.77 » » » 35°

Die Krystallisation No. 3 wurde wieder umkrystallisirt und es zeigte sich, dass sie aus der Ortho- und Paraverbindung zu etwa gleichen Theilen bestand. Der Schmelzpunkt der letzten Fraction war etwas zu niedrig, weil sich mit derselben Spuren von öligem Substanz abgeschieden hatten.

Gesammtausbeute 97.7 pCt.

Mengenverhältniss para : ortho = 1 : 0.44.

*Nitrirung von Monobrombenzol in Eisessig.*

Ein Vorversuch zeigte, dass nur eine geringe Einwirkung eintrat, bis starke Schwefelsäure zu der Mischung gegeben war. Wenn dieselbe jedoch durch Erwärmen einmal eingeleitet war, so trat sie fast augenblicklich ein, eine beträchtliche Menge salpetriger Dämpfe entwickelte sich und die Mischung erstarrte. 10 g lieferten 5.32 g Para- und 2.74 g Orthoverbindung.

Ausbeute 81.4 pCt. der Theorie.

Mengenverhältniss para : ortho = 1 : 0.51.

Dieser Versuch wurde in grösserem Maassstabe wiederholt. 30 g (20 ccm  $C_6H_5Br$ ), 20 ccm Eisessig und 20 ccm Salpetersäure wurden in einem grossen Kolben mit einander vermischt und die Mischung erwärmt, bis die trübe Flüssigkeit klar geworden war. Darauf wurden 20 ccm starke Schwefelsäure langsam aus einem Hahntrichter einfliessen gelassen. Als etwa die Hälfte der Säure zugesetzt war, begannen salpetrige Dämpfe zu entweichen und die Flüssigkeit erhitze sich stark.

Nach etwa 5 Minuten hatte die Reaction vollständig aufgehört und die Flüssigkeit, welche sich in zwei Schichten getrennt hatte, wurde mit einem sehr grossen Volum (ca. 1000 ccm) kalten Wassers verdünnt. Das Product erstarrte, es wurde mit Wasser gewaschen, schliesslich auf einem Filter gesammelt und lufttrocken gemacht. Es wurden 34.05 g Rohproduct vom Schmelzpunkt  $100^0$  erhalten.

Das saure Filtrat der Nitrirungsflüssigkeit schied etwas Oel ab; es wurde im Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des ätherischen Extracts wurden noch 0.58 g Krystalle vom Schmp.  $39-85^0$  gewonnen.

Beim Umkrystallisiren des lufttrocknen Nitrirungsproducts aus verdünntem Methylalkohol wurden die folgenden Fractionen erhalten:

	19.70 g vom Schmp. $123.5^0$ (p-Verbindung).	
Aus d. Mutterlauge	3.07 » » »	$39^0$
	3.54 » » »	$41^0$
(verdünnt)	3.27 » » »	$39^0$
	0.10 » » »	$41^0$
	29.68 g	

Gesammtausbeute 89.4 pCt. der Theorie.

Mengenverhältniss para:ortho = 1:0.51.

Wir fanden, dass selbst wenn man das Monobrombenzol mit gewöhnlicher starker Salpetersäure eine Zeit lang erwärmt, eine nur sehr geringe Einwirkung stattfand.

Nach diesen Versuchen hat es den Anschein, dass das Verhältniss zwischen der entstehenden Para- und Orthoverbindung, welches sich unter den verschiedensten Bedingungen bildet, immer annähernd

dasselbe ist. Diese Thatsache ist aber auffallend und steht im Widerspruch mit den Erfahrungen anderer Beobachter. Armstrong<sup>1)</sup> stellte fest, dass durch Abänderung der Bedingungen bei der Nitrirung des Brombenzols nur eine geringe Wirkung hervorgerufen wird; die Menge der entstehenden Orthoverbindung ist stets nur eine geringe.

Wir glauben jedoch, dass die verhältnissmässig geringe Ausbeute an Orthoverbindung, welche von anderen Beobachtern erhalten wurde, theilweise durch die Thatsache erklärt werden kann, dass sowohl *o*- als *p*-Nitrobrombenzol<sup>2)</sup> bei einer Temperatur von 100° merklich flüchtig sind, und zwar die Orthoverbindung selbstverständlich mehr als die *p*-Verbindung. Obgleich das gemischte Nitirungsproduct in einem Wassertrockenschrank (dessen Temperatur selten 100° beträgt) nicht schmilzt, so fanden wir bei vorläufigen Versuchen doch, dass es für die Ausbeute an Orthoverbindung äusserst schädlich ist, das Rohproduct in dieser Weise zu trocknen. Längeres Kochen mit dem angewandten Lösungsmittel verursacht gleichfalls eine Verflüchtigung beider Isomeren.

Die Anwendung verdünnten Alkohols erleichtert gleichfalls die Trennung der Isomeren in hohem Masse, da sie beide durch directe Krystallisation in fast reinem Zustand erhalten werden und eine einzige Krystallisation hinreicht, um den Schmelzpunkt bei beiden Körpern bis zu dem der reinen Verbindung zu erhöhen.

Wir glauben, dass die Orthoverbindung wahrscheinlich schon früher in befriedigender Ausbeute erhalten wurde, dass sie aber entweder verloren gegangen oder übersehen worden ist. Selbst bei Anwendung von verdünntem Alkohol scheidet sie sich nur sehr langsam aus der Mutterlauge ab, und man kann letztere selbstverständlich nicht concentriren, da hierbei eine beträchtliche Verflüchtigung eintreten würde. Wenn man die rohe Substanz und die erste Krystallausscheidung wägt, so zeigt sich deutlich, dass in der Mutterlauge noch mehr Substanz enthalten ist, während man bei einem nur qualitativ angestellten Versuch diesen Umstand leicht übersehen kann.

---

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1887, 585.

<sup>2)</sup> *p*-Nitrobrombenzol sublimirt bei 100° in weissen Nadeln.