

**342. F. Ullmann: Ueber *o*-Halogennitrobenzole und *o*-Amino-phenyläther.**

(Eingegangen am 11. Juli.)

Um die in der vorhergehenden Arbeit mitgetheilte Synthese des Biphenylenoxyds ausführen zu können, war es nöthig, den *o*-Amino-phenyläther darzustellen, und erschien es zweckmässig, vom *o*-Nitrochlorbenzol oder *o*-Nitrobrombenzol auszugehen:



Ich habe daher diese Reactionen, sowie auch die Darstellung der *o*-Halogenderivate des Nitrobenzols näher studirt. Beim Nitriren von Chlor- und Brombenzol entsteht bekanntlich immer das Paraderivat als Hauptproduct; es ist daher vortheilhafter, diese Verbindungen mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction aus *o*-Nitroanilin darzustellen.

Meine Versuche waren schon abgeschlossen, als die Mittheilung von Häussermann und Teichmann<sup>1)</sup> über Gewinnung von *o*-Chlor-nitrobenzol aus *o*-Nitroanilin und über *o*-Nitrophenyläther erschien.

**Darstellung von *o*-Nitrochlorbenzol.**

Zur Darstellung dieses Körpers aus *o*-Nitroanilin wandte ich zuerst die von Sandmeyer angegebene Methode an; Zersetzung der Diazoverbindung in der Wärme durch eine Lösung von Kupferchlorür; die Ausbeute überstieg jedoch nie 50 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Die Erdmann'sche<sup>2)</sup> Modification lieferte keine bemerkenswerth bessere Ausbeute; dagegen wurde nach dem Verfahren von Gattermann eine Ausbeute von 60 pCt. erhalten.

Die bei der Sandmeyer'schen Reaction angewandte Kupferchlorürlösung hatte ich mittels »Kupferbronce« dargestellt; die Bildung von Kupferchlorür erfolgt hierbei überraschend schnell. Löst man Kupferchlorid in siedendem Wasser auf und trägt in die kochende Flüssigkeit allmäthig die theoretische Menge Kupferbronce ein, so tritt schon nach 1—2 Minuten vollständige Entfärbung unter Ausscheidung von Kupferchlorür ein, während man bei Anwendung von Kupferspänen längere Zeit erhitzen muss.

Diese leichte Reactionsfähigkeit der Kupferbronce veranlasste mich nun, zu untersuchen, ob es nicht möglich wäre, die nach der Gattermann'schen Methode etwas umständlich darzustellende Kupferpaste durch die auf mechanischem Wege erhaltene Kupferbronce<sup>3)</sup> zu ersetzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1446. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 272, 141.

<sup>3)</sup> Unter »Kupferbronce« versteht man das im Handel vorkommende, ausserordentlich fein vertheilte, reine Kupfer. Dasselbe wird in der Technik in grossem Maassstabe auf mechanischem Wege hergestellt. Vor dem Ge-

Die angestellten Versuche beweisen, dass letztere, ebenso gut wie das auf chemischem Wege erhaltene, fein vertheilte Kupfer reagirt, und kann man sich daher die Darstellung der Gattermann'schen Kupfer-paste ersparen.

Die sogenannte Kupferbronce ist fast völlig oxydfrei und enthält nur minimale Spuren von Kupferacetat, sie lässt sich unbegrenzte Zeit aufbewahren und hat schliesslich noch den Vortheil, dass bedeutend geringere Mengen zur Ausführung der Reaction nothwendig sind.

30 g *o*-Nitroanilin werden in 150 ccm roher Salzsäure gelöst und die Lösung auf 200 g Eis, unter stetigem Umrühren, gegossen. Es scheidet sich sofort ein dicker Brei des salzauren *o*-Nitroanilins aus, und die Temperatur der Flüssigkeit sinkt auf minus 8—10°. Durch eine Hahnpipette lässt man nun 15 g Natriumnitrit, gelöst in 50 ccm Wasser, hinzufliessen, indem man die Pipette als Rührer benutzt. Nach einiger Zeit ist eine völlig klare Diazolösung entstanden. In einen 1½ L.-Ballon giebt man 15 g der entfetteten Kuperbronce und benetzt sie mit etwas Salzsäure. Giebt man nun die Diazoflüssigkeit in ziemlich raschem Tempo unter stetigem Umschütteln hinzu, so findet unter heftigem Aufschäumen Bildung von *o*-Nitrochlorbenzol statt. Man lässt nun einige Zeit stehen und treibt dann das Reactionsproduct mit Wasserdampf über. Das zuerst ölige *o*-Nitrochlorbenzol erstarrt bald und wird, um es von Spuren von *o*-Nitrophenol zu befreien, in Aether gelöst und mit Natronlauge und dann mit Salzsäure gewaschen. Das so erhaltene *o*-Nitrochlorbenzol ist vollständig rein, schmilzt bei 32° und siedet bei 241.5° (corr.) unter 728 mm Barometerstand. Nach Beilstein und Kurbatow<sup>1)</sup> liegt der Siedepunkt bei 243°.

30 g Nitroanilin geben 22—23 g *o*-Nitrochlorbenzol, das ist ca. 65 pCt. der theoretischen Menge.

---

brauche ist es zweckmässig, die Bronce mit Ligroin oder Aether zu waschen, um sie von einer Spur Oel, das von der Darstellung herrührt, zu befreien. Je nach seiner Feinheit reagirt sie mehr oder weniger leicht. So erhielt ich z. B. mit einer ziemlich groben Sorte aus 36 g *o*-Tolidin 20 g *o*-Chlorbenzol, mit sehr feiner Bronce dagegen 25—27 g, das ist ebensoviel wie Gattermann und Erdmann angeben. 30 g Anilin geben ca. 26—27 g Chlorbenzol. Ich werde nächstens im Zusammenhang die Ausbeuten mittheilen, die ich bei Anwendung der Kupferbronce erhielt. Fein vertheiltes Aluminium und Zinn reagiren fast garnicht mit Diazoverbindungen. Die zu meinen Versuchen angewandte feinste Kupferbronce stammt von der Firma Bernh. Ullmann & Cie. in Fürth und trägt den Namen Naturkupfer C.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 182, 107.

### Darstellung von *o*-Nitrobrombenzol.

30 g *o*-Nitroanilin wurden in 45 g conc. Schwefelsäure gelöst, auf 250 g Eis gegossen und in oben angegebener Weise mit 15 g Natriumnitrit diazotirt. Die entstandene klare Flüssigkeit lässt man langsam zu einer 40° warmen Kupferbromürlösung fließen. Letztere wurde erhalten durch Auflösen von 27 g Kupfervitriol in 200 g Wasser, Hinzugabe von 75 g Natriumbromid und 6.8 g Kupferbronce; nach kurzem Kochen ist die Lösung vollständig entfärbt.

Ans der Reactionsflüssigkeit äthert man das *o*-Nitrobrombenzol aus, reinigt die ätherische Lösung mit Natronlauge und Salzsäure und destillirt den nach dem Verdampfen des Aethers bleibenden Rückstand. Das so erhaltene *o*-Nitrobrombenzol schmilzt bei 41.5° und siedet bei 260° (734 mm Barometerstand).

30 g *o*-Nitroanilin geben 30—31 g reines *o*-Nitrobrombenzol, also 68—70 pCt. der Theorie.

### Darstellung von *o*-Nitrojodbenzol.

Aus 30 g *o*-Nitroanilin, 45 g conc. Schwefelsäure, 250 g Eis und 15 g Natriumnitrit wurde genau so wie beim *o*-Nitrobrombenzol die Diazoflüssigkeit dargestellt und diese durch Eintröpfeln in eine 40° warme Lösung von 60 g Jodkalium, gelöst in 190 g Wasser, zersetzt. Das *o*-Nitrojodbenzol scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit als fester brauner Krystallkuchen ab, der analog wie das *o*-Nitrobrombenzol gereinigt wird. Der nicht bekannte Siedepunkt liegt bei 729 mm Druck bei 288—289°; es tritt beim Destilliren schwache Bräunung ein. Sein Schmelzpunkt liegt bei 49.5°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

30 g *o*-Nitroanilin geben 51 g *o*-Nitrojodbenzol, anstatt 53 g, wie es die Theorie verlangt.

### Darstellung des *o*-Nitrophenyläthers.

Dieser Körper war vor kurzer Zeit von Häussermann und Teichmann<sup>1)</sup> durch Einwirkung von *o*-Nitrochlorbenzol auf Kaliumphenolat erhalten worden. Handelt es sich um die Darstellung von kleinen Quantitäten, so wendet man am besten Nitrobrombenzol und metallisches Kalium an. 2 g Kalium werden in 20 g Phenol gelöst, dann 10 g *o*-Nitrobrombenzol hinzugefügt und während 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Das erhaltene Product wird in Aether gelöst, vom Natriumbromid abfiltrirt, mit Natronlauge geschüttelt. Die ätherische Lösung liefert nach dem Verdunsten den *o*-Nitrophenyläther. Zur Reinigung kann man ihn im Vacuum destilliren. Bei 60 mm Druck siedet derselbe constant bei 235°; nach Häussermann

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1448.

und Teichmann für 50 mm Druck bei 205°. Die übrigen Eigenchaften fand ich übereinstimmend mit den von den obigen Chemikern beschriebenen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9NO_3$ .

Proc.: N 6.51.

Gef. » » 6.65.

Die Ausbeute an Aether ist quantitativ. Bei Einwirkung von Natriumphenolat auf *o*-Chlornitrobenzol bilden sich viele harzige Produkte, die die Ausbeute herabdrücken.

#### Darstellung des *o*-Aminophenyläthers.

Dieser Körper, der von obigen Chemikern nicht durch Reduction des Nitroproducts erhalten werden konnte, bildet sich leicht nach folgender Methode. 10 g *o*-Nitrophenyläther (undestillirt) werden in 40 ccm Alkohol gelöst und zu einer warmen Lösung von 31 g Zinnsalz in 100 ccm conc. Salzsäure langsam hinzugefügt. Man kocht kurze Zeit am Rückflusskühler, bis aller Aether in Lösung gegangen und vertreibt dann den Alkohol durch Abdampfen. Beim Erkalten krystallisiert das Zinndoppelsalz in etwas gefärbten Nadeln aus. Durch Concentration der Mutterlauge gewinnt man noch etwas desselben. Man löst dieses nun in Wasser auf, entzinnt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat in einem Strome dieses Gases auf ein kleines Volumen ein. Da das rohe Chlorhydrat sich hierbei als ölige Masse abscheidet, so setzt man durch Natronlauge die Base in Freiheit und nimmt dieselbe in Aether auf. Zur Reinigung wird dieselbe destilliert; sie siedet bei 307—308° unzersetzt (728 mm Barometerstand). Das Destillat wird nach einiger Zeit fest und schmilzt dann bei 42.5—43°. Der *o*-Aminophenyläther ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Am besten lässt er sich aus niedrigsiedendem Ligroin umkrystallisieren.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}NO$ .

Procente: N 7.56.

Gef. » » 7.71.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 151.5°, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiert in grossen Nadeln, die sich allmählich dunkel färben.

*o*-Nitrobrombenzol reagiert ebenfalls mit Benzolsulfinsäure und mit Phenylmercaptan, und ich bin damit beschäftigt, die entstandenen Condensationsprodukte zu reduciren und die gebildeten Amidokörper in Diphenylensulfid, resp. Diphenylensulfon überzuführen.

Genf, Universitätslaboratorium.