

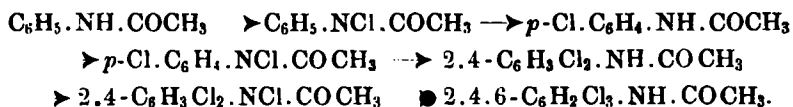
nicht der Fall ist, da die Violetfärbung durch die Anwesenheit eines freien Phenolhydroxyls bedingt ist. Auch die Bestimmung des Erstarrungspunktes muss, wenn man nicht viel zu niedrige Werthe erhalten will, unter genauer Berücksichtigung der von Kraut angegebenen Cautelen ausgeführt werden, bietet aber dann ein zuverlässiges Mittel zur Reinheits- und Identitäts-Prüfung.

Erst nach der Abfassung dieser Mittheilung kam mir die Publication von R. Camps <sup>1)</sup> über »Synthese von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Oxychinolinen« in die Hand. Camps geht bei seinen Chinolinsynthesen vom *o*-Amidoacetophenon aus, welches gegenwärtig doch noch viel schwerer zugänglich ist, als die Anthranilsäure.

**527. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton: Substituirte Stickstoffbromide und ihre Beziehung zur Bromsubstitution in Aniliden und Anilinen.**

(Eingegangen am 4. December.)

Von den Verfassern ist kürzlich (Transact. of the Chem. Soc., 1899, 1046) gezeigt worden, dass die Substitution des Formanilids, Acetanilids und Benzanilids durch Chlor nicht direct erfolgt, sondern dass hierbei zunächst Stickstoffchloride entstehen, welche dann eine Isomerisation erleiden. So geht z. B. das 2.4.6-Trichloracetanilid, das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Acetanilid, aus der folgenden Reihe von Umwandlungen hervor:

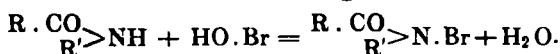


Mit Rücksicht auf die Thatsache, dass Brom Aniline und Anilide sogar leichter substituiert als Chlor, erschien es wahrscheinlich, dass Derivate der noch unbekannten Stickstoffbromide existenzfähig sein und eine ähnliche Rolle bei der Bromirung spielen würden, wie die Stickstoffchloride bei der Chlorsubstitution. Diese Voraussetzung hat sich völlig bestätigt; es liessen sich Stickstoffbromide isoliren, welche genau dieselben Umwandlungen in Isomere erlitten, wie die Stickstoffchloride.

In der vorliegenden Mittheilung wird über eine Reihe von Stickstoffbromiden berichtet, welche die Formyl-, Acetyl- und Benzoyl-Gruppe gleichzeitig mit einem Phenyl- oder Bromphenyl-Rest ent-

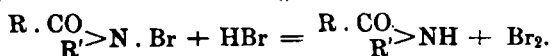
<sup>1)</sup> Diese Berichte [1899] 32, 3228.

halten. Derartige Verbindungen sind leicht darstellbar durch Behandlung des betreffenden Anilids mit unterbromiger Säure:

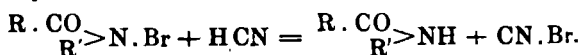


Alle diese Stickstoffbromide sind schwefelgelbe, feste Substanzen von niedrigem Schmelzpunkt, die gut in grossen, durchsichtigen Tafeln oder Prismen krystallisiren. Sie sind sämmtlich ausserordentlich reactionsfähig und ihr Verhalten ist typisch für die Stickstoff-Halogen-Verbindungen.

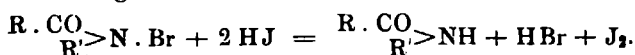
Behandelt man sie mit Bromwasserstoffsäure, so wird Brom in Freiheit gesetzt und das Anilid regenerirt:



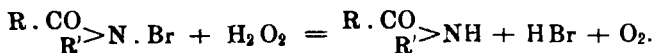
Bei der Einwirkung von Cyanwasserstoff bilden sich das Anilid und Bromcyan.



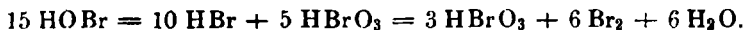
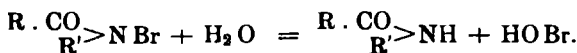
Durch saure Jodkaliumlösung wird das Anilid regenerirt und Jod in Freiheit gesetzt:



Alkalische Wasserstoffsperoxydlösungen liefern das Anilid zurück, während sich Sauerstoff entwickelt:



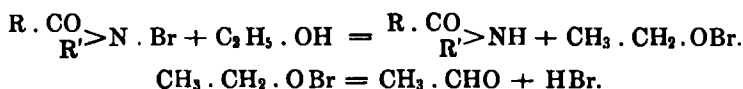
Bei der Behandlung mit mässig verdünnten Säuren, welche mit der unterbromigen Säure nicht reagiren, werden die Stickstoffbromide hydrolysirt, während gleichzeitig freies Brom und Bromsäure entstehen.



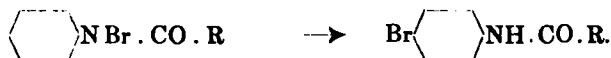
Die Stickstoffbromide werden bei weitem leichter hydrolysirt, als die entsprechenden Stickstoffchloride; letztere dürfen z. B. mit verdünnter Essigsäure erwärmt werden, ohne dass sich Chlor entwickelt, während unter gleichen Bedingungen die Stickstoffbromide stets Brom abgeben.

Erwärmt man die Stickstoffbromide mit Anilinen und anderen organischen Verbindungen, so tritt eine heftige Reaction ein und das Anilid wird regenerirt, während ein Bromsubstitutionsproduct der verwendeten Substanz entsteht. Ueber diese Reaction soll in einer späteren Mittheilung ausführlich berichtet werden.

Mit Alkohol setzen sich die Stickstoffbromide äusserst leicht um, wobei sich das Anilid zurückbildet und Aethylbromid, Aldehyd, sowie Aethylacetat nachweisbar sind. Diese Producte verdanken ihre Entstehung höchst wahrscheinlich der Bildung und darauf folgenden Zersetzung von Aethylhypobromit, da der charakteristische durchdringende Geruch des Letzteren sich im Anfang der Reaction bemerkbar macht.



Beim Erhitzen erleiden alle diese substituirten Stickstoffbromide eine bemerkenswerthe Isomerisation: Wenn in denselben ein unsubstituierter Phenylrest mit dem Stickstoff verbunden ist, so wandert das am Stickstoff haftende Bromatom in den Kern und zwar in die Parastellung zu der acyilirten Amidogruppe:



Ist die Parastellung schon durch Brom besetzt, so erfolgt der Eintritt der Bromatome nach einander in die beiden Orthostellungen zur Acylaminogruppe.

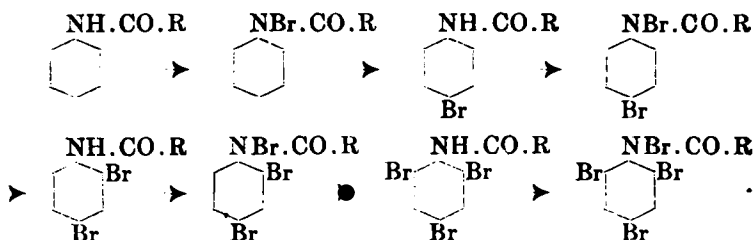
Das Verhalten der substituirten Stickstoffbromide gleicht in dieser Beziehung genau dem der substituirten Stickstoffchloride, Nitramine und Sulfaminsäuren.

Bei diesen Umwandlungen der Stickstoffbromide (Acylbromaminobenzole) wurde bisher niemals die gleichzeitige Bildung von Ortho- und Para-Derivaten beobachtet; wenn möglich entstehen die Letzteren unter Ausschluss der Ersteren.

Bemerkenswerth ist, dass die Leichtigkeit, mit welcher das mit dem Stickstoff verbundene Wasserstoffatom durch Brom ersetzt wird, in keiner Weise durch die Anhäufung von Brom im Phenylkern beeinflusst wird. Die Stabilität der Verbindungen selbst wird erhöht durch Substitution derjenigen Stellungen im Ring, in welche das reagierende Bromatom wandern könnte; aber die Umwandlung des 2.4.6-Tribromacetanilids in 2.4.6-Tribromphenyl-acetyl-bromstickstoff vollzieht sich eben so leicht, wie die Ersetzung des Wasserstoffs am Stickstoffatom des Acetanilids selbst.

Aus der Existenz und dem Verhalten dieser Verbindungen lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass bei der Bromirung von Aniliden und Anilinen das Halogen zuerst ein Wasserstoffatom der Imido- oder Amido-Gruppe ersetzt und dass dann das so entstandene Stick-

stoffbromid in ein isomeres substituirtes Anilid oder Anilin umgelagert wird:



Hierbei ist es bemerkenswerth, dass der Grad der Leichtigkeit, mit welchem die Umwandlung irgend eines Stickstoff-Bromids oder -Chlorids erfolgt, der Leichtigkeit oder Schwierigkeit entspricht, mit welcher das Umwandlungsproduct direct gebildet wird. So erfordert z. B. das *p*-Bromphenyl-acetyl-stickstoffbromid ein ziemlich langes Erhitzen, um in 2.4-Dibromacetanilid überzugehen, während 2.4-Dibromphenyl-acetyl-stickstoffbromid in 2.4.6-Tribromacetanilid mit wenigstens der gleichen Leichtigkeit umgewandelt wird. Dies steht in Uebereinstimmung mit den ausserordentlichen Schwierigkeiten, welchen man begegnet, wenn man 2.4-Dibromacetanilid durch directe Bromirung erhalten will. Alle Umstände, welche bei directer Bromirung die Umlagerung des *p*-Bromphenyl-acetyl-stickstoffbromids bewirken, führten vorwiegend zur Bildung und darauf folgenden Umlagerung des 2.4-Dibromphenyl-acetyl-stickstoffbromids.

Die Untersuchung der substituirten Stickstoff-Chloride und -Bromide ermöglicht, wie wir glauben, die Erklärung zahlreicher anderer, wohlbekannter Thatsachen. Bei der Chlorirung, bezw. Bromirung der Anilide und Aniline erfolgt ungewöhnlich leicht Substitution, und zwar sucht das eintretende Halogenatom im Ring immer eine *p*- oder *o*-Stelle zur Imido- oder Amido-Gruppe auf, vorausgesetzt, dass diese Stellungen nicht besetzt sind. Etwa noch vorhandene, andere, substituierende Gruppen üben anscheinend keinen richtenden Einfluss aus. Da aber die Einwirkung des Chlors oder chlorirenden Mittels, bezw. des Broms oder bromirenden Mittels auf Anilide (und wahrscheinlich auch auf Aniline) zunächst zur Bildung eines Stickstoff-Chlorids, bezw. -Bromids führt, welches dann eine Isomerisation erleidet, so muss die Stellung des Halogens im Ringe hauptsächlich von der Beziehung des Stickstoffatoms zu den Kohlenstoffatomen des Ringes abhängen, während noch vorhandene, andere Gruppen keine Gelegenheit finden, eine specifisch richtende Kraft auszuüben.

Die Thatsache, dass sowohl in den Stickstoff-Chloriden, als auch in den -Bromiden das Halogen direct am Stickstoff haftet, wird bewiesen durch das dem Jodstickstoff genau entsprechende Verhalten,

welches alle diese Verbindungen in ihren Umwandlungen zeigen. Da im Jodstickstoff das Halogen nur mit Stickstoff verbunden sein kann, sind diese Umwandlungen mithin für Stickstoff-Halogen-Verbindungen typisch. Es ist wahrscheinlich, dass in jedem Fall der Bildung der Stickstoffbromide eine Addition von unterbromiger Säure an das Amid vorausgeht. Unsere Arbeit über Jodstickstoff, welche zeigt, dass Letzterer aus Ammoniumhypoiodit entsteht, unterstützt diese Ansicht, jedoch haben wir bisher derartige Verbindungen noch nicht isolirt.

#### Experimentelles.

Phenyl-acetyl-stickstoffbromid (Acetylbromaminobenzol),  
 $C_6H_5 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$ .

Diese Substanz wird dargestellt, indem man eine Lösung von unterbromiger Säure in geringem Ueberschuss zu einer gesättigten, auf 0° abgekühlten Lösung von Acetanilid bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat fügt oder auf Acetanilid, das in Kaliumbicarbonatlösung suspendirt ist, einwirken lässt. Die unterbromige Säure gewinnt man leicht durch Schütteln von Brom mit in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd.

Es scheidet sich ein hellgelber, krystallinischer Körper ab, welcher — wie alle Stickstoffbromide — aus Petroläther umkrystallisirt werden kann. Darstellung und Umkrystallisation müssen schnell ausgeführt werden, da die Substanz sich äusserst leicht isomerisirt. Phenyl-acetylstickstoffbromid krystallisirt in glitzernden, schwefelgelben, durchsichtigen Platten, die bei 88° schmelzen und sich leicht in Chloroform, mässig in leichtem Petroläther lösen.

Das mit Stickstoff direct verbundene Brom liess sich auch durch Titriren der Jodmenge bestimmen, welche aus angesäuerter Jodkaliumlösung durch das Bromid in Freiheit gesetzt wurde:

0.2172 g Sbst.: 20.3 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung.

0.1855 g Sbst.: 0.1636 g AgBr.

$C_6H_5ONBr$ . Ber. Br 37.35. Gef. Br 37.37, 37.53.

Bewahrt man die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur auf, so geht sie langsam in das isomere *p*-Bromacetanilid,  $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$ , vom Schmp. 167° über. Schon in wenigen Stunden hat ein beträchtlicher Theil diese Umwandlung erlitten, welche schliesslich quantitativ wird, ohne dass nebenher ein anderes Product entsteht. In wenigen Augenblicken tritt Isomerisation ein, wenn man das Phenyl-acetyl-stickstoffbromid etwas über den Schmelzpunkt erhitzt; die geschmolzene Masse erstarrt dann und schmilzt nicht eher wieder, als bis der Schmelzpunkt des *p*-Bromacetanilids auf einen oder wenige Grade erreicht ist. Wenn irgendwie grössere

Quantitäten des Stickstoffbromids geschmolzen werden, ist die entwickelte Wärme so gross, dass die Reaction heftig wird. Beim Erwärmen mit Wasser oder anderen indifferenten Mitteln findet die Umwandlung schnell, jedoch ruhig statt. Verdünnte Säuren veranlassen ungefähr die gleiche Reaction, doch wird nebenher eine kleine Quantität Substanz hydrolysirt und etwas Brom in Freiheit gesetzt.

*p*-Bromphenyl-acetyl-stickstoffbromid (Acetylbromamino-*p*-brom-benzol),  $C_6H_4Br.NBr.COCH_3$ .

Dieses Stickstoffbromid stellt man aus dem *p*-Bromacetanilid in der oben beschriebenen Weise her; an Stelle der unterbromigen Säure kann jedoch auch eine Lösung von Brom in Kalium-Hydroxyd oder -Bicarbonat verwendet werden. Das Product krystallisirt gut in charakteristischen, sechseitigen, schwefelgelben Platten, die bei  $108^\circ$  schmelzen und die allgemeinen Eigenschaften der Gruppe aufweisen.

Beim Aufbewahren färben sich die Krystalle röthlich und wandeln sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam in 2,4-Dibromacetanilid,  $C_6H_3Br_2.NH.COCH_3$ , vom Schmp.  $146^\circ$  um. Diese Umwandlung vollzieht sich schnell, wenn man die Substanz in Wasser bringt und auf  $100^\circ$  erhitzt. Doch verläuft die Isomerisation hier nicht so rasch, wie beim entsprechenden Stickstoffchlorid; sie ist selbst nach mehrmonatlichem Stehen des Präparates noch nicht ganz vollständig; die in heissem Wasser schmelzende Masse erstarrte erst, als einige Minuten gekocht wurde. Diese langsame Umwandlung entspricht der wohlbekannten Schwierigkeit, 2,4-Dibromacetanilid durch directe Bromirung von Acetanilin darzustellen.

0.3198 g Sbst.: 21.7 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung.

0.2151 g Sbst.: 0.2752 g AgBr.

$C_8H_7ONBr_2$ . Ber. Br (am Stickstoff) 27.29. Gef. Br 27.13.

» » (Gesammt-) 54.57. » » 54.45.

2,4-Dibromphenyl-acetyl-stickstoffbromid (Acetylbromamino-2,4-dibrombenzol),  $C_6H_3Br_2.NBr.COCH_3$ .

Diese Verbindung krystallisirt in glänzenden, gelben, kurzen Prismen und schmilzt bei  $110^\circ$ . Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur völlig beständig und kann in ganz reinem Zustande monatelang unverändert aufbewahrt werden. Erhitzt man sie jedoch auf dem Wasserbad oder besser im Rohr auf  $100^\circ$ , so wandelt sie sich schnell in 2,4,6-Tribromacetanilid,  $C_6H_2Br_3.NH.COCH_3$ , vom Schmp.  $232^\circ$  um. Dieser leichten Umwandlung entspricht es, dass Acetanilid ohne Schwierigkeiten durch directe Bromirung in 2,4,6-Tribromacetanilid übergeführt werden kann; es steht im Gegensatz dazu, dass das entsprechende Stickstoffchlorid sich nur schwierig isomerisiren lässt.

0.3277 g Sbst.: 17.5 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung.

0.2730 g Sbst.: 0.4135 g AgBr.

$C_8H_6ONBr_3$ . Ber. Br (am Stickstoff) 21.49. Gef. Br 21.35.

• • (Gesamt-) 64.49. » • 64.46.

Erwärmt man derartige Stickstoffbromide mit Säuren, so werden sie sämmtlich, mehr oder weniger leicht, theilweise hydrolysiert und umgelagert; beim stärkeren Erhitzen für sich zersetzen sie sich und geben Brom ab, unter Bildung einer braunen Masse, in welcher das entsprechende Anilid nachgewiesen werden kann.

#### 2.4.6-Tribromphenyl-acetyl-stickstoffbromid (Acetyl-bromamino-2.4.6-tribrombenzol, $C_6H_2Br_3 \cdot NBr \cdot COCH_3$ ).

2.4.6-Tribromacetanilid wird sehr leicht und vollständig durch Einwirkung von unterbromiger Säure auf dem gewöhnlichen Wege in diese Verbindung übergeführt, welche in dicken, gelben Prismen krystallisirt und bei  $123^\circ$  schmilzt. Die Substanz zeigt alle charakteristischen Eigenschaften und Reactionen der Stickstoffbromide und wird sehr leicht durch Erwärmen mit Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien hydrolysiert. Bei starkem Erhitzen zersetzt sie sich unter Abgabe von Brom und Bildung von 2.4.6-Tribromacetanilid,  $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot COCH_3$ , und anderer Producte. In Chloroform- oder Petroläther-Lösung zerfällt sie beim Aufbewahren langsam unter Abspaltung von Acetylbromid.

0.3999 g Sbst.: 17.7 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung.

0.2878 g Sbst.: 0.4788 g AgBr.

$C_8H_5ONBr_4$ . Ber. Br (am Stickstoff) 17.73. Gef. Br 17.69.

» » (Gesamt-) 70.93. » » 70.80.

#### Phenyl-formyl-stickstoffbromid (Formylbromaminobenzol), $C_6H_5 \cdot NBr \cdot CHO$ .

Stickstoffbromide, welche die Formylgruppe enthalten, lassen sich in der üblichen Weise darstellen und reinigen. Die vorliegende Verbindung krystallisirt in blassgelben Prismen, die unter geringer Zersetzung bei  $88-89^\circ$  schmelzen.

Innerhalb 24 Stunden wandelt sie sich quantitativ in *p*-Bromformanilid,  $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$ , vom Schmp.  $119^\circ$  um, wobei ihre Farbe nur wenig dunkler wird. Beim Erhitzen unter Wasser vollzieht sich die Umwandlung äusserst schnell, aber es entsteht ein etwas schmieriges Product, aus welchem jedoch reines *p*-Bromformanilid durch Ausziehen mit heissem Wasser gewonnen werden kann.

0.3535 g Sbst.: 35.3 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung.

$C_7H_5ONBr$ . Ber. Br 39.97. Gef. Br 39.92.

**p-Bromphenyl-formyl-stickstoffbromid (Formylbrom-amino-p-brombenzol),  $C_6H_4Br \cdot NBr \cdot CHO$ ,**

krystallisirt in dünnen, durchscheinenden Platten von glänzend gelber Farbe, welche bei  $113^{\circ}$  schmelzen und sich beim Aufbewahren oder Erwärmen unter Wasser in 2.4-Dibromformanilid,  $C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CHO$ , vom Schm.  $146^{\circ}$  umwandeln.

0.2598 g Sbst.: 18.75 ccm  $n_{10}^{20}$ -Jodlösung.

$C_7H_5ONBr_2$ . Ber. Br (am Stickstoff) 28.66. Gef. Br 28.86.

**2.4-Dibromphenyl-formyl-stickstoffbromid (Formylbrom-amino-2.4-Dibrombenzol),  $C_6H_3Br_2 \cdot NBr \cdot CHO$ ,**

krystallisirt gut in grossen, hellgelben Platten, welche bei  $87^{\circ}$  schmelzen, zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Gruppe und wandelt sich beim Erhitzen in 2.4.6-Tribromformanilid,  $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CHO$ , vom Schmp.  $221.5^{\circ}$  um.

0.3020 g Sbst.: 17.05 ccm  $n_{10}^{20}$ -Jodlösung.

$C_7H_4ONBr_2$ . Ber. Br (am Stickstoff) 22.34. Gef. Br 22.57.

**2.4.6-Tribromphenyl-formyl-stickstoffbromid (Formylbromamino-2.4.6-tribrombenzol),  $C_6H_2Br_3 \cdot NBr_3 \cdot CHO$ .**

Das 2.4.6-Tribromformanilid ist in das zugehörige Stickstoffbromid mit grosser Leichtigkeit überführbar. Letzteres krystallisirt in dicken, gelben Prismen, welche bei  $90^{\circ}$  schmelzen. Erheblich über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Verbindung unter Bromabgabe und Bildung von 2.4.6-Tribromformanilid, neben anderen Producten.

0.3926 g Sbst.: 18 ccm  $n_{10}^{20}$ -Jodlösung.

$C_7H_3ONBr_4$ . Ber. Br (am Stickstoff) 18.30. Gef. Br 18.33.

**Phenyl-benzoyl-stickstoffbromid (Benzoylbromamino-benzol),  $C_6H_5 \cdot NBr \cdot COC_6H_5$ .**

Die Darstellung des Benzoylstickstoffbromids gestaltet sich, in Folge der geringen Löslichkeit des Benzanilids, schwieriger, als die der analogen Formyl- und Acetyl-Derivate, es kann indessen erhalten werden, wenn man eine alkoholische Lösung des Anilids langsam in eine stark überschüssige Lösung unterbromiger Säure einlaufen lässt, welche Kaliumbicarbonat enthält und in einer Kältemischung gekühlt wird. Unter diesen Bedingungen erleidet das Stickstoffbromid keine Umlagerung oder Zersetzung, vorausgesetzt, dass immer ein Ueberschuss von unterbromiger Säure vorhanden ist und man die Temperatur nicht über  $0^{\circ}$  steigen lässt, bis das Stickstoffbromid von der alkoholischen Flüssigkeit abfiltrirt ist. Erweist sich das Anilid als in kaltem Alkohol nicht genügend löslich, so muss eine heisse Lösung angewendet werden.



Phenylbenzoylstickstoffbromid krystallisirt in kleinen, gut ausgebildeten Platten oder sehr kurzen Prismen von schwach gelblicher Farbe; es schmilzt bei  $99^{\circ}$  und zeigt alle Eigenschaften der Gruppe. Wie alle Stickstoffbromide, ist es leicht löslich in Chloroform, Benzol, wenig löslich in Petroläther und Essigsäure. Nach kurzem Stehen scheiden diese Lösungen *p*-Brombenzanilid,  $\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.NH.COC}_6\text{H}_5$ , vom Schmp.  $204^{\circ}$  ab. Diese Umwandlung, welche von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet ist, verläuft quantitativ und erfolgt sofort, wenn die Lösungen erwärmt werden.

0.3476 g Sbst.: 25.25 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ONBr}$ . Ber. Br 28.96. Gef. Br 29.03.

*p*-Bromphenyl-benzoyl-stickstoffbromid (Benzoylbromamino-*p*-brombenzol),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br.NBr.COC}_6\text{H}_5$ ,

bildet glänzende, hellgelbe Krystalle, welche in ihrer Gestalt sich dem Octaëder nähern, bei  $132$ — $133^{\circ}$  schmelzen.

0.3374 g Sbst.: 18.88 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONBr}_2$ . Ber. Br (am Stickstoff) 22.52. Gef. Br 22.38.

Aus einer Eisessig-Lösung scheidet sich beim Aufbewahren langsam 2.4-Dibrombenzanilid,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{.NH.COC}_6\text{H}_5$ , vom Schmp.  $134^{\circ}$  ab. Diese Umwandlung erfolgt nicht sehr schnell, es kann sogar einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden, ohne dass sie in erheblichem Umfange eintritt.

2.4-Dibromphenyl-benzoyl-stickstoffbromid (Benzoylbromamino-2.4-dibrombenzol),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{.NBr.COC}_6\text{H}_5$ , krystallisirt in prismatischen Platten, welche nur sehr schwach gelb gefärbt sind und bei  $121^{\circ}$  unter geringer Zersetzung schmelzen.

0.2132 g Sbst.: 9.8 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{ONBr}_3$ . Ber. Br (am Stickstoff) 18.42. Gef. Br 18.38.

Durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen im Rohr auf  $100^{\circ}$ , wird das Stickstoffbromid in 2.4.6-Tribrombenzanilid,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{.NH.COC}_6\text{H}_5$ , vom Schmp.  $198^{\circ}$  umgewandelt.

2.4.6-Tribromphenyl-benzoyl-stickstoffbromid (Benzoylbromamino-2.4.6-tribrombenzol),  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{.NBr.COC}_6\text{H}_5$ , krystallisirt aus Petroläther in langen, glänzend gelben, durchsichtigen Prismen vom Schmp.  $121^{\circ}$ .

0.1403 g Sbst.: 5.5 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung.

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ONBr}_4$ . Ber. Br (am Stickstoff) 15.59. Gef. Br 15.67.

Wir haben ähnliche Verbindungen noch aus einer grösseren Zahl substituierter Anilide und aus anderen Substanzen erhalten, in welchen Wasserstoff mit Stickstoff verbunden ist. Die Untersuchung dieser Körper behalten wir uns vor.

Zum Schluss möchten wir Hrn. W. H. Hurtley unseren Dank für seine sehr werthvolle Hülfe bei der Durchführung dieser Arbeit aussprechen.

Chemisches Laboratorium des St. Bartholomew's Hospital und College. London E. C.

## 528. J. Tcherniac: Erwiderung in Bezug auf Aethyldichloramin.

(Eingegangen am 18. December.)

In den Jahren 1876—78 habe ich Verfahren zur Darstellung von Dichloräthylamin<sup>1)</sup> und Aethylacetchloramid<sup>2)</sup> mittels Hypochloriten beschrieben, welche sich später als eine allgemeine Methode zur Gewinnung organischer Chlorstickstoffderivate erwiesen haben. Indem sich nun H. Palomaa<sup>3)</sup> speciell mit meiner Vorschrift zur Darstellung des Dichloräthylamins beschäftigt, welche sonst allgemein befriedigt hat<sup>4)</sup>, glaubt er eine Aenderung einführen zu müssen, die, wie er meint, bei besserer Ausbeute ein gegen Wasser beständigeres Product ergibt. Ich bedaure, dass meine langjährige Bekanntschaft mit dem Dichloräthylamin mich dazu zwingt, dieser Meinung entgegenzutreten. Bei genauer Befolgung meiner Vorschrift erhält man an gereinigtem und destillirtem<sup>5)</sup> Dichloräthylamin etwas mehr, als das Gewicht des angewandten, trocknen und salmiakfreien Chlorhydrats, also ziemlich so viel wie Palomaa nach seiner Arbeitsweise angiebt (105 pCt.). Wenn auch diese Ausbeute keine schlechte ist, entspricht sie doch nur etwa 75 pCt. der theoretischen, sodass an der Bildung von Nebenproducten in keinem Falle gezweifelt werden kann.

Was das Verhalten gegen Wasser betrifft, so habe ich schon vor vielen Jahren bemerkt, dass hierbei äusserliche Bedingungen maassgebend sind, und zwar ist es das Licht, auch das diffuse, welches die Hauptursache der Zersetzung ist, gleichgültig, ob Wasser zugegen ist oder nicht. Dementsprechend bewahre ich das trockne Dichloräthylamin in Flaschen von rothem Glase an einem kühlen und dunklen Ort auf und finde die Haltbarkeit sehr befriedigend.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 146.

<sup>2)</sup> Norton und Tcherniac, Bull. Soc. Chim. (2) 30, 106.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 3843.

<sup>4)</sup> S. u. A. die schönen Arbeiten von Bamberger und Renauld, diese Berichte 28, 1683; Lippmann und Regensdorfer, ibid. 30, 2053.

<sup>5)</sup> Die Destillation mit Thermometer ist immer eine Garantie der Reinheit. Ob man fractionirt oder nicht, hängt ganz von den Ansprüchen ab, die man an das Präparat stellt.