

Prager.<sup>7</sup> Körner und Contardi,<sup>8</sup> und zwar für folgende Amine: Anilin,<sup>2, 6</sup> *o*-<sup>1, 6</sup> und *p*<sup>6</sup>-Toluidin, *o*-,<sup>4</sup> *p*-<sup>4</sup> und *m*-<sup>5, 8</sup> Nitranilin, *o*-Phenetidin,<sup>1</sup> *m*-Amidophenol,<sup>3</sup> Anthranilsäure,<sup>5, 7</sup> *m*-Bromanilin.<sup>4, 5</sup>

Zahlenmäßige Angaben über die Ausbeute finden sich in diesen Arbeiten allerdings nur selten; bei Silberstein, Fries, Wheeler, Körner und Contardi. Letztere Autoren erhielten bei ihren Versuchen Gemische; auf ihre Arbeiten wird noch zurückgekommen. Die Ausbeute von Silberstein ist gut, Fries hat meist vorzügliche Ausbeuten erzielt.

Angesichts dieser Literatur war eine gewisse günstige Wirkung des Eisessigs bei der Bromierung aromatischer Amine nicht zu verkennen; vielmehr konnte es trotz der Dürftigkeit des Zahlenmaterials nicht zweifelhaft sein, daß mit keinem anderen Lösungsmittel gleich günstige Resultate zu erzielen seien. Dies geht aus folgender Überlegung hervor:

Die Lösungsmittel, die mit Eisessig konkurrieren könnten, etwa saures Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, zerfallen zunächst in zwei Gruppen, in die mit Wasser mischbaren und in die mit Wasser nicht mischbaren. Die letztere Gruppe hat vor der ersteren den großen Nachteil, daß sich bei ihr die Isolierung des Produktes, Trennung von unangegriffenem Ausgangsmaterial usw., die beim Eisessig durch Wasserzusatz auf einfachste Weise bewirkt wird, keineswegs gleich einfach gestaltet. So fanden denn auch Körner und Contardi bei der Bromierung des *m*-Nitranilins,<sup>9</sup> daß ihre Resultate günstiger wurden, als sie an Stelle von Chloroform Eisessig als Lösungsmittel verwendeten.

Auch bei der Anwendung von Alkohol macht sich ein Übelstand bemerkbar, der bei Benutzung von Eisessig wegfällt. Brom ist nämlich unter den Bedingungen der Bromierung gegen Alkohol lange nicht so indifferent wie gegen Eisessig; auch löst sich Brom in Alkohol unter großer, in Eisessig unter ganz unmerklicher Wärmeentwicklung. In der Tat fand

<sup>7</sup> Am. Soc., 30, 1895, C. 1909, I, 649.

<sup>8</sup> Atti R. Ac. dei L., 17, I, 465—480, C. 1908, II, 45.

<sup>9</sup> L. c.