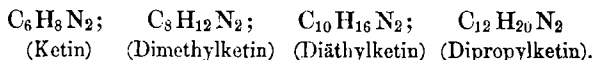


Das Ketin ist also, wie seine beiden höheren Homologen, Dimethylketin und Diäthylketin, eine zweisäurige Base.

Die Verbrennung des Platindoppelsalzes mit Bleichromat ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|------------------------------------|------------|
| | f. $C_6H_8N_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$ | |
| C | 13.91 | 13.94 pCt. |
| H | 1.93 | 2.39 » |

Es sind nun also bis zur Propylverbindung hinauf die Ketine mit gerader Kohlenstoffzahl alle bekannt. Sie besitzen die Formeln:



Die drei ersten sind zweisäurige Basen, die letzte, das Dipropylketin, ist dagegen einsäurig.

Bemerkenswerth ist ferner, dass das erste und einfachste Glied der Reihe, das Ketin, das unbeständigste ist; gerade wie das Nitrosoaceton, aus dem es entsteht, weniger beständig ist, als seine höheren Homologen. Das Dimethylketin, welches 4 Methylgruppen im Molekül enthält, ist das einzige feste, gut krystallisirte Ketin [Schmp. $85^{\circ} C.$], während die Homologen flüssig sind. — Das Studium der Ketine wird fortgesetzt.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

208. Carl Langer: Ueber Gesetzmässigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine.

(Eingegangen am 26. April.)

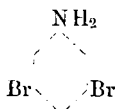
Aus den zahlreichen Untersuchungen, welche über die Substitution der aromatischen Amine ausgeführt sind, lässt sich eine Regelmässigkeit ableiten, welche, da bisher kein widersprechender Fall beobachtet ist, wohl von manchen Chemikern bereits als bewiesen angesehen wird. Wegen des allgemeinen Interesses derselben, und weil die Zahl der beobachteten, übereinstimmenden Fälle immerhin noch der Vergrösserung bedarf, wenn die Regel als allgemein gültig angesehen werden soll, habe ich, auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer, eine Untersuchung unternommen, über deren erste Ergebnisse ich im Folgenden kurz berichten möchte.

Wird Anilin mit Chlor oder Brom behandelt, so entsteht Trichlor- resp. Tribromanilin, und man könnte daher a priori erwarten, dass Monochloranilin nur noch 2 Atome, Dichloranilin nur noch 1 Atom Chlor aufzunehmen im Stande sei. Dies ist indessen nur dann der Fall, wenn in den weiter zu substituierenden Chloranilinen

die Chloratome zur Amidogruppe die ortho- oder para-Stellung inne haben.

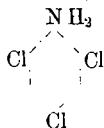
So nehmen in der That das Ortho- und das Parachloranilin noch 2 Atome, die Bichloraniline $C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ Cl & (2) \\ Cl & (4) \end{cases}$ und $C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ Cl & (2) \\ Cl & (6) \end{cases}$ noch 1 Atom Chlor auf, um in Trichloranilin überzugehen.

Ganz anders die meta-Derivate. Ein zum Amid in der Metastellung befindlicher Substituent verhält sich als ob er gar nicht anwesend wäre, er verringert die Zahl der Chloratome, welche das weiter zu substituierende Anilin noch aufzunehmen im Stande ist, in keiner Weise. So nimmt Metabromanilin noch 3 Atome Brom auf und liefert Tetrabromanilin (welches man bekanntlich durch Bromiren des Anilins selbst nicht erhalten kann), und das symmetrische Dibromanilin,



welches beide Bromatome zur Amidogruppe in der Metastellung enthält, verhält sich beim weiteren Bromiren ganz wie die bromfreie Base; mit Brom in der Kälte behandelt nimmt es, wie Anilin selbst, glatt 3 Bromatome auf, und giebt fünffachgebromtes Anilin.

Die hieraus sich ergebende Regel, dass bei weiterer Substitution des Anilins solche Substituenten, die zur Amidogruppe die Metastellung einnehmen, gar keinen bemerkbaren Einfluss ausüben und die Zahl der neu eintretenden Halogenatome nicht verringern, erklärt sich aus der Natur der Plätze, welche die Halogenatome im Trichlor- resp. Tribromanilin einnehmen, und der ausgesprochenen Neigung des Anilins, bei der Substitution gerade diese Plätze zu besetzen. Denn das Trichloranilin enthält beide Metaplätze unsubstituiert, es hat die Constitution



Die drei Plätze 2, 4 und 6 mit eminenterer Leichtigkeit zu substituieren, ist aber nicht nur das Anilin selbst, sondern sind auch seine Substitutionsprodukte befähigt. Wird daher 1, 2 oder 1, 4 Chloranilin weiter chlorirt, so ergänzt es sich einfach zu gewöhnlichem, d. h. 1, 2, 4, 6 Trichloranilin, und entsprechend verhalten sich die an den Metaplätzen noch nicht substituirten Dichlor- und Dibromaniline.

Wird aber 1, 3 Bromanilin oder symmetrisches (1, 3, 5) Dibromanilin angewandt, so ist das Bestreben, die Plätze 2, 4 und 6 zu be-

setzen, noch eben so ungeschwächt vorhanden, wie im Anilin selbst, und deshalb erfolgt die Aufnahme von 3 weiteren Halogenatomen, ungeachtet der Anwesenheit früher schon eingetretener Substituenten.

Zweck meiner Arbeit ist, die Allgemeinheit dieser Regel zu prüfen, durch Einwirkung von Chlor und Brom auf eine Anzahl substituierter Aniline von bekannter Struktur, und Ermittlung der Zahl der in jedem Falle eintretenden Halogenatome.

Vorläufig habe ich folgende Versuche ausgeführt:

| | | | | |
|--|---|-------|---|-------------------|
| Einwirkung von Chlor auf Metanitränilin, | | | | |
| » | » | Chlor | » | Orthonitränilin, |
| » | » | Chlor | » | Parachloranilin, |
| » | » | Brom | » | Orthochloranilin, |
| » | » | Brom | » | Metachloranilin, |

und bei allen Beispielen obige Gesetzmässigkeit bestätigt gefunden.

1. Einwirkung von Chlor auf Metanitränilin.

1 Theil reines Metanitränilin wurde in 25 Theilen concentrirter Salzsäure gelöst und mit 20 Theilen Wasser verdünnt. In diese Lösung wurde Chlor im langsamen Strome eingeleitet, und der Kolben in kaltes Wasser gestellt. Dabei scheiden sich reichliche Mengen von gelben Flocken aus, die von Zeit zu Zeit abfiltrirt werden. Die auf dem Filter gesammelten Flocken wurden abgepresst, mehrmals aus Alkohol und einmal aus Petroläther umkrystallisirt. So erhält man lange, schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 98° . Die Reinigung ist ziemlich schwierig, denn es haftet den Krystallen hartnäckig ein bei $70 - 75^{\circ}$ schmelzender intensiv gelb gefärbter Körper an, der jedoch nicht untersucht werden konnte. Die Analysen der 6 Mal umkrystallisirten Nadeln ergaben:

| | Gefunden | Ber. f. $C_6H_2NH_2NO_2Cl_3$ |
|-------|----------|------------------------------|
| 1. Cl | 43.55 | 44.09 pCt. |
| 2. Cl | 43.51 | |

Der Körper ist sonach 3 fach gechlortes Nitränilin, und das Metanitränilin nimmt also dieselbe Anzahl Chloratome auf, wie Anilin selbst. In gleicher Weise verhält es sich bekanntlich auch gegen Brom (Körner).

2. Einwirkung von Chlor auf Orthonitränilin.

Acetanilid wurde nach Körner's Vorschrift nitriert, das Nitroacetanilid mit Natronlauge verseift, und das erhaltene Gemenge von Ortho- und Paranitränilin der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das aus dem Destillat ausgeschiedene Orthonitränilin wurde

aus Alkohol umkrystallisirt und hatte den Schmelzpunkt 70° . Dasselbe wurde in einem grossen Ueberschuss von Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und Chlor eingeleitet. Es schieden sich orangegelbe Flocken ab, die abfiltrirt aus Alkohol und zur vollständigen Reinigung aus Petroläther umkrystallisirt wurden. Sie hatten den Schmelzpunkt 99° . Die Analyse ergab:

| | | |
|----|----------|------------------------------|
| | Gefunden | Ber. f. $C_6H_2NH_2NO_2Cl_2$ |
| Cl | 33.93 | 34.29 pCt. |

Es scheint dieses Dichlornitranilin mit dem von Witt durch Nitriren von Dichloracetanilid ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4$) erhaltenen identisch zu sein. Er giebt den Schmelzpunkt 100° an.

Wie nach der Regel zu erwarten, nimmt also das Metanitranilin 3, das Orthonitranilin nur 2 Atome Chlor auf.

3. Einwirkung von Chlor auf Parachloranilin.

Parachlornitrobenzol vom Schmelzpunkt 83° wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und das Zinndoppelsalz mit Natronlauge gespalten. Das in Freiheit gesetzte Parachloranilin wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Zur Chlorirung des Parachloranilins versuchte ich erst dessen salzsaure Lösung anzuwenden, dieselbe verharzte jedoch in concentrirtem wie auch in verdünntem Zustande leicht. Sehr leicht gelingt die Chlorirung hingegen, wenn man das Chloranilin in Eisessig löst und unter schwacher Abkühlung einen raschen Chlorstrom einleitet. Die Lösung erwärmt sich dabei beträchtlich und scheidet feine Nadelchen ab. Beim Filtriren der erkalteten Lösung bleibt das gebildete Trichloranilin auf dem Filter zurück und braucht nur noch einmal aus Alkohol und aus Petroleumäther umkrystallisirt zu werden, um rein zu sein. Das so erhaltene Trichloranilin ist mit dem gewöhnlichen identisch; es bildete 5—6 cm lange, farblose Nadeln, welche den Schmelzpunkt 77° zeigen.

Die Analyse ergab:

| | | |
|----|----------|--------------------------|
| | Gefunden | Ber. f. $C_6H_2NH_2Cl_3$ |
| Cl | 53.89 | 54.18 pCt. |

4. Einwirkung von Brom auf Orthochloranilin.

Die alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des zu dem vorigen Versuche gebrauchten Parachlornitrobenzols wurden eingedampft, mit Zinn und Salzsäure reducirt, und das gebildete Amin mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das so erhaltene rohe Orthochloranilin wurde getrocknet und fraktionirt. Zum Bromiren wurde nur das zwischen 207 und 210° übergehende verwendet. Es wurde durch Eingiessen in concentrirte Salzsäure in das salzsaure Salz verwandelt, dieses in Wasser gelöst und mit Bromwasser bis zur dauernden Gelb-

färbung der Flüssigkeit versetzt. Schon die ersten Tropfen des zugefügten Bromwassers fällen einen aus sehr feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der filtrirt und einmal aus Alkohol, dann noch dreimal aus Petroleumäther umkrystallisirt wurde. So erhält man lange, weisse Nadeln, welche den Schmelzpunkt 95° zeigen.

Die Analyse ergab:

| | Gefunden | Ber. f. $C_6H_2NH_2ClBr_3$ |
|----|----------|----------------------------|
| Br | 56.60 | 56.04 pCt. |
| Cl | 12.04 | 12.43 » |

Somit nimmt auch das Orthochloranilin die von der Regel geforderte Zahl, nämlich 2 Atome Brom auf.

5. Einwirkung von Brom auf Metachloranilin.

Reines Metachlornitrobenzol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das gebildete *m*-Chloranilin ward mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Wasserdämpfen übergetrieben. Durch Entwässern und Fraktioniren wurde es rein und vom Siedepunkt 230° erhalten. Zum Bromiren wurde das *m*-Chloranilin in verdünnter Salzsäure gelöst und mit überschüssigem Bromwasser versetzt. Die ausgeschiedenen weissen Flocken wurden abgesogen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Ligroin gereinigt. Man erhält dünne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 123.5° .

Die Analyse ergab:

| | Gefunden | Ber. f. $C_6HNH_2ClBr_3$ |
|----|----------|--------------------------|
| Br | 65.79 | 65.84 pCt. |
| Cl | 9.04 | 9.73 » |

Es bestätigt sich also auch hier, dass das in der Metastellung befindliche Chloratom die weitere Substitution nicht beeinflusst. Das Metachloranilin nimmt, wie Anilin, noch 3 Atome Brom auf.

Tribromchlorbenzol.

Aus dem erhaltenen Tribrommetachloranilin wurde durch Behandeln mit Amylnitrit auch das entsprechende Tribromchlorbenzol erhalten. Es bildet feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 82° , und lässt sich durch Krystallisation aus Alkohol leicht rein erhalten.

Die Analyse ergab:

| | Gefunden | Ber. f. $C_6H_2ClBr_3$ |
|----|----------|------------------------|
| Br | 68.45 | 68.66 pCt. |
| Cl | 10.09 | 10.15 » |

Versuche zur weiteren Prüfung der behandelten Frage sind bereits im Gange.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.