

Verhältnissen mischbare Flüssigkeit von stark saurer Reaktion, welche schon unter 100° unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure und von Acetongeruch zersetzt wird. Die Säure löst Calcium- und Baryumcarbonat unter Aufschäumen. Mit salpetriger Säure giebt sie momentan und glatt Kohlensäure und Nitrosoaceton.

Es ist anzunehmen, dass die neue Säure identisch mit der Eisenchlorid rothfärbenden Substanz ist, welche Tollens¹⁾ im Harn bei diabetischer Acetonurie beobachtet hat und von welcher er vermuthet, dass sie Acetessigsäure sei.

Ich beabsichtige diese Säure sowie ihre Homologen einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

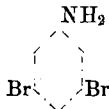
266. Carl Langer: Ueber Gesetzmässigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine. II.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte habe ich mir erlaubt, auf eine Gesetzmässigkeit bei der Substitution aromatischer Amine aufmerksam zu machen und meine zur Prüfung derselben unternommenen Versuche mitzutheilen.

In allen Fällen bestätigte sich die Regel, dass in der Ortho- und Parastellung ein- oder zweifach substituirt Aniline noch so viel Atome Chlor und Brom aufnehmen können, als zur Bildung eines trisubstituirten Anilins erforderlich ist, dass dagegen an den Metaplätzen befindliche Substituenten keinen Einfluss auf die weitere Substitution ausüben, so dass die meta-substituirten Aniline stets noch 3 Atome Chlor oder Brom, wie das Anilin selbst, aufnehmen.

Von besonderem Interesse war es nun, die an beiden Metaplätzen substituirt Aniline in dieser Hinsicht zu untersuchen; es war zu erwarten, dass sich so eine allgemeine Darstellungsmethode fünffach substituirt Aniline, die ja aus Anilin selbst nicht zu erhalten sind, ergeben werde. Bisher lag in dieser Richtung nur ein Versuch vor. Körner untersuchte die Einwirkung von Brom auf symmetrisches Dibromanilin



und in der That erhielt er so Pentabromanilin $C_6Br_5-NH_2$.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 209, 30.

Es war nun zu prüfen, ob sich in analogen Fällen gleiches zeigen werde, ob also das symmetrische Dibromanilin beim Chloriren ebenfalls 3 Atome Chlor- und das symmetrische Dichloranilin beim Bromiren und Chloriren noch 3 Brom- resp. 3 Chloratome aufnehmen werde. Zu diesem Zwecke habe ich die folgenden Versuche angestellt.

6. Einwirkung von Chlor auf symmetrisches Dibromanilin.

Die mühsame Darstellung des symmetrischen Dibromnitrobenzols ($\text{NO}_2 : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 3 : 5$) geschah in bekannter Weise durch Nitriren von Acetanilid, Reindarstellung des Paranitranilins, Bromiren des letzteren und Eliminirung der Amidogruppe. Das so erhaltene Dibromnitrobenzol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das entstandene Zinn-doppelsalz mit Natronlauge zerlegt, das Dibromanilin mit Ligroïn ausgeschüttelt und durch Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt. Es hatte den Schmelzpunkt 56° .

Zur Chlorirung wurde das symmetrische Dibromanilin in Essigsäure gelöst und Chlor eingeleitet. Dabei färbt sich die Lösung violett und geht dann allmählich durch blau und grün in lichterth über, in welchem Stadium reichliche Mengen feiner Nadeln abgeschieden werden. Diese wurden aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Der entstandene Körper bildet feine weisse Nadeln, ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und hat den Schmelzpunkt 227° . Die Analyse ergab:

Cl	42.41 pCt.
Br	29.57 »

Dieser Chlor- und Bromgehalt stimmt nicht auf Trichlordibromanilin, sondern eher auf Tetrachlormonobromanilin

Ber. für $\text{C}_6\text{NH}_2\text{Cl}_4\text{Br}$	
Cl	45.80 pCt.
Br	25.80 »

Es waren offenbar zunächst, wie erwartet, 3 Chloratome eingetreten, dann aber war weiter ein Bromatom durch Chlor verdrängt worden, und das analysirte Produkt war ein Gemisch von Tetrachlormonobromanilin und Trichlordibromanilin, welches letztere offenbar primär gebildet war. Diese beiden Körper scheinen jedoch schwer zu trennen zu sein, denn trotz wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol ergab die zweite Analyse nur wenig andere Zahlen:

	Gefunden
Cl	43.21 pCt.
Br	28.76 »

Bei einer zweiten Chlorirung in Eisessiglösung habe ich daher, um ein Verdrängen von Brom durch Chlor zu vermeiden, den Chlorstrom unterbrochen, als sich erst wenig Nadeln ausgeschieden hatten,

dann mit Wasser gefällt und den ausgefallenen Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 238.5, die leichter löslich in Alkohol und Aether sind als der zuvor besprochene Körper. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6NH_2Cl_3Br_2$		Gefunden
Cl	30.04	30.71 pCt.
Br	45.98	45.13 »
	<hr/> 76.02	<hr/> 75.84 pCt.

Der vorliegende Körper war also in der That das erwartete fünf-fach substituirte Anilin, nämlich Trichlordibromanilin, entstanden durch Eintritt von 3 Chloratomen in ein Molekül Dibromanilin. Es bestätigt sich also die Regel auch hier vollkommen.

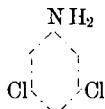
Trichlordibrombenzol.

Durch Behandeln des Trichlordibromanilins mit Amylnitrit wurde Trichlordibrombenzol gewonnen. Dasselbe bildet kleine, feine Nadeln, ist leicht löslich in kochendem Alkohol und hat den Schmelzpunkt 149°.

Ber. für $C_6HCl_3Br_2$		Gefunden
Cl	31.37	31.42 pCt.
Br	47.12	46.91 »
	<hr/> 78.49	<hr/> 78.33 pCt.

7. Einwirkung von Chlor auf symmetrisches Dichloranilin. Pentachloranilin.

Meine nächsten Versuche bezweckten das symmetrische Dichloranilin



in der gleichen Art zu untersuchen. Es war zu erwarten, dass es beim Chloriren das bisher fast gar nicht untersuchte Pentachloranilin, beim Bromiren Dichlortribromanilin liefern werde. Der Versuch hat diese Annahmen bestätigt.

Das Ausgangsmaterial ist auch hier nur auf mühsamem Wege zu erhalten, der durch die Etappen: Acetanilid, Nitroacetanilid, Paranitranilin, Dichlorparanitranilin, symmetrisches Dichlornitrobenzol bezeichnet wird. Das letztere wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Lösung ward mit Natronlauge im Ueberschusse versetzt und mit Lignoïn ausgeschüttelt. Das erhaltene Dichloranilin wurde aus Lignoïn umkrystallisirt und hatte den richtigen Schmelzpunkt 50.5°.

Die Substitution wurde in ätherischer Lösung durch Einleiten von Chlor vorgenommen. Die Lösung färbt sich grün und es fällt ein Körper aus, der sich beim weitem Einleiten von Chlor wieder löst. Sobald alles gelöst war, wurde der Chlorstrom unterbrochen, der

Aether abgedunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper bildet lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 235°. Er ist löslich in Aether, Alkohol, etwas weniger in Ligroïn.

	Ber. für $C_6Cl_5NH_2$	Gefunden
Cl	66.85	66.46 pCt.
N	5.28	5.55 »

Der erhaltene Körper war daher in der That das erwartete Pentachloranilin; somit nimmt das symmetrische Dichloraniliu, gerade wie Anilin selbst, 3 Chloratome auf.

Ueber das Pentachloranilin findet sich in der Literatur bisher nur eine Angabe von Jungfleisch, der dasselbe durch Reduktion von Pentachlornitrobenzol erhielt. Ueber seine Eigenschaften hat er aber nichts angegeben.

Es schien interessant, zu prüfen, welchen Verlauf die weitere

Einwirkung von Chlor auf Pentachloranilin

nehmen werde. Ich fand, dass in Eisessig suspendirtes Pentachloranilin beim weiteren Einleiten von Chlor sich wieder löst, und dass Wasser aus dieser Lösung einen Körper fällt, der, mit Ligroïn ausgeschüttelt und mehrmals aus Ligroïn umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 106° zeigt. Der Körper ist in Alkohol sehr leicht löslich und wird durch Wasser wieder gefällt. Beim längeren Kochen mit Alkohol scheidet sich ein Oel ab, das beim Abkühlen erstarrt. Die Substanz enthält keinen Stickstoff und krystallisirt aus Ligroïn in dicken, weingelben Säulen. Die Analyse ergab:

		Ber. für C_6Cl_6O
Cl	70.91	70.76 pCt.
C	24.23	23.92 »
H	0.4	

Diese Zahlen stimmen, wenn man den gefundenen Wasserstoffgehalt als irrelevant ansieht, am besten für die Formel C_6Cl_6O . Es scheint also ein Körper ähnlich dem von Benedikt dargestellten Pentabromphenolbrom [Unterbromigsäureperbromphenyläther] $C_6Br_5---O---Br$ entstanden zu sein. Dafür spricht, dass der Körper beim Erhitzen Chlor entwickelt, und seine Umwandlung beim Kochen mit Alkohol. In Kalilauge löst sich der Körper nicht auf, was dahin deutet, dass der Wasserstoff im Hydroxyl durch Chlor ersetzt sei.

8. Einwirkung von Brom auf symmetrisches Dichloranilin.

Symmetrisches Dichloranilin wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung mit einem Ueberschusse von Bromwasser versetzt. Die ausgeschiedenen weissen Flocken wurden abgesogen und einigemale aus kochendem Alkohol, in dem sie ziemlich löslich sind, umkrystallisirt. In kaltem Alkohol löst sich der Körper nur sehr schwer. Die so erhaltenen schönen, weissen Nadeln zeigen einen Schmelzpunkt von 219.5°.

Ber. für $C_6NH_2Cl_2Br_3$	Gefunden
Cl 17.78	17.84 pCt.
Br 60.15	60.13 »
77.93	77.97 pCt.

Das symmetrische Dichloranilin nimmt also auch beim Bromiren mit einem Ueberschusse von Bromwasser 3 Bromatome auf und bildet Tribromdichloranilin, $C_6Br_3Cl_2NH_2$.

Tribromdichlorbenzol.

Das erhaltene Tribromdichloranilin wurde mittelst Amylnitrit in Tribromdichlorbenzol übergeführt, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, feine, kleine Nadeln bildet, die bei 121° schmelzen.

Ber. für $C_6HCl_2Br_3$	Gefunden
Br 62.50	62.65 pCt.
Cl 18.53	18.48 »
81.03	81.13 pCt.

Zum Schlusse möchte ich noch alle mir bekannten Thatsachen zusammenstellen, welche die in der Einleitung dargelegte Gesetzmässigkeit bestätigen. Ich glaube, dass die Zahl derselben gross genug ist, um die Regel als bewiesen betrachten zu können.

A. Facta, die beweisen, dass ein- und zweifach substituirte Aniline mit nicht substituirten Metaplätzen gerade noch so viel Halogenatome aufnehmen, als erforderlich sind, um sich zu Trisubstitutionsprodukten des Anilins zu ergänzen:

Orthochloranilin	giebt beim	Bromiren	Dibromortho-chloranilin. *
Parachloranilin	»	»	Dibromparachloranilin (Hofmann).
Parachloranilin	»	Chloriren	Trichloranilin. *
Orthobromanilin	»	Bromiren	Tribromanilin (Körner).
Parabromanilin	»	Bromiren	Tribromanilin (Körner).
Parabromanilin	»	Chloriren	Dichlorparabromanilin (Fittig und Büchner).
Orthonitranilin	»	»	Dichlororthonitranilin. *
Paranitranilin	»	»	Dichlornitranilin (Körner).
Orthonitranilin	»	Bromiren	Dibromnitranilin (Körner).
Paranitranilin	»	»	Dibromnitranilin (Wurster und Wölting).
Parachlornitranilin $NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 4 : 2$	»	»	Chlorbromnitranilin (Körner).

* Die von mir ausgeführten Versuche.

B. Facta, die beweisen, dass bereits vorhandene, zum Amid in Metastellung befindliche Substituenten die Aufnahme von noch weiteren 3 Halogenatomen nicht beeinträchtigen.

Metachloranilin	giebt beim	Chloriren	Tetrachloranilin (Beilstein und Kurbatow).
Metachloranilin	»	Bromiren	Tribrommetachloranilin. *
Metabromanilin	»	»	Tetrabromanilin (Wurster und Nölting).
Metanitranilin	»	»	Tribrommetanitranilin (Körner).
Metanitranilin	»	Chloriren	Trichlormetanitranilin. *
Symmetrisches Dibrom- anilin	»	Bromiren	Pentabromanilin (Körner).
Dibromanilin ($NH_2 : Br_2 = 1 : 2 : 5$)	»	»	Tetrabromanilin (Körner).
Symm. Dibromanilin . . .	»	Chloriren	Trichlordibromanilin. *
Dichloranilin ($NH_2 : Cl_2 = 1 : 2 : 5$)	»	»	Tetrachloranilin (Beilstein und Kurbatow).
Symm. Dichloranilin . . .	»	»	Pentachloranilin. *
Symm. Dichloranilin . . .	»	Bromiren	Tribromdichloranilin. *
Bromnitranilin ($NH_2 : Br : NO_2 = 1 : 3 : 6$)	»	»	Tribromnitranilin. (Körner.)

Diese Gesetzmässigkeit besteht somit allgemein in der Anilinreihe, wenn es sich um die Substituenten Chlor, Brom und die Nitrogruppe handelt.

Für andere substituierende Gruppen kann vorläufig eine gleichartige Regel nicht allgemein aufgestellt werden.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.