

die übrigen Substanzen aber vorläufig nur festgestellt, dass sie in fester Kohlensäure erstarren. Die Proben wurden in dünnwandige Glasröhrchen eingeschmolzen in die Kältemischung eingesetzt.

Chlorbenzol	}	erstarren in fester Kohlensäure,
Brombenzol		
Jodbenzol		
<i>o</i> -Chlortoluol		
<i>m</i> -Chlortoluol	}	wurde nur in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether fest, blieb aber dann auch in Kohlensäure allein erstarrt,
<i>p</i> -Chlortoluol, Schmelzpunkt 7.4° ,		
<i>o</i> -Bromtoluol	}	erstarren in fester Kohlensäure,
<i>m</i> -Bromtoluol		
<i>p</i> -Bromtoluol, Schmelzpunkt 26.2° .		

Für Chlorbenzol wird der Erstarrungspunkt bei -55° , der Schmelzpunkt -40° angegeben; für *m*-Bromtoluol ist festgestellt, dass es bei -20° noch nicht erstarrt. Wie vorauszusehen war, zeigt *m*-Chlortoluol offenbar den niedrigsten Schmelzpunkt.

Tübingen, im August 1889.

460. Richard Hafner: Ueber die Chlorirung und Bromirung des Anilins, des Ortho- und Paratoluidins in Gegenwart überschüssiger Mineralsäuren.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Nitration von monosubstituirtten Abkömmlingen des Benzols, welche negative Radicale, so die Nitro-, Cyan-, Carboxylgruppe, den Schwefelsäurerest SO_3H , die aldehydische Gruppe COH u. s. w. aufweisen, bilden sich wenigstens im Hauptergebniss in der Metalage nitrirte Körper.

Die Nitration der Säureanilide und ihrer Homologen dagegen liefert völlig überwiegend Verbindungen der Para-, untergeordnet solche der Orthoreihe.

Wird nun Anilin in Anwesenheit von concentrirter Schwefelsäure nitriert, so entsteht neben dem Ortho- und Paranitranilin auch Metanitranilin — um so reichlicher, je mehr Schwefelsäure zugegen ist und bei sehr grossem Säureüberschuss nahezu ausschliesslich¹⁾.

¹⁾ C. A. Collin, Inaugural-Dissertation, S. 46, Zürich 1887.

Der Einfluss der Amidogruppe des Anilins auf die Nitrationsrichtung geht also nach wachsenden Mengen der angewandten Säure auf die Säure über. Er verschwindet schliesslich beinahe vollständig — nicht anders als ob die Amidogruppe durch ein negatives Radical ersetzt worden wäre.

Versuche über den allfälligen Einfluss überschüssiger Mineralsäuren auf die Reactionsrichtung bei der Halogenirung aromatischer Amine scheinen noch nicht bekannt zu sein.

Herr Prof. V. Merz hat mich aufgefordert zu ermitteln, wie Chlor und Brom auf das Anilin, bezw. Ortho- und Paratoluidin in Gegenwart von mehr oder weniger concentrirter, zunächst sehr überschüssiger Schwefelsäure oder Salzsäure einwirken.

A priori, nach Analogieumständen, waren Substitutionsderivate der Metareihe zu gewärtigen. Nicht unwahrscheinlich erschien übrigens von vornherein, dass die Halogenirung der Amine in Gegenwart von viel concentrirter Säure, indem diese den Hauptcharakter jener paralyisirt, würde sehr gehemmt werden.

Bei den Nitrationen dagegen tritt im mitgebildeten Wasser, wegen dessen Affinität zu concentrirter Schwefelsäure, ein compensirendes und bei den Halogenirungen nicht vorhandenes Moment ein.

Ich wende mich zur Besprechung meiner Versuche.

Zunächst die

Chlorirung des Anilins in überschüssiger 97 procentiger Schwefelsäure.

22 g trockenes, staubfeines Anilinsulfat (gleich 14.4 g Anilin) wurden zu ca. 300 g der obigen Schwefelsäure gesetzt und damit geschüttelt. Nach einiger Zeit trat vollständige Lösung ein. Ich behandelte diese in einem mit Zuleitungs- und Abzugsrohr versehenem Kolben, bei fortwährender Eiskühlung, mit trockenem Chlorgas. Reaction nicht ersichtlich. Das Einleiten von Chlor wurde durch 2 Tage, ca. 18 Stunden, fortgesetzt, hierauf die Lösung im verstopften Kolben bei zeitweisem Durchschütteln noch 48 Stunden sich selbst überlassen. Doch hatte die gelbgrüne Farbe des Kolbeninhalts anscheinend nicht abgenommen. Das überschüssige Chlor wurde durch einen lebhaften Luftstrom vollständig entfernt (Nichtmehreintritt der Jodkaliumstärke-reaction). Ich goss die schwefelsaure Lösung in viel eisgekühltes Wasser. Klare gelblich-röthliche Flüssigkeit. Nun allmählicher Zusatz von Natronlauge, bis zum Ueberschuss. Es schied sich ein gefärbtes Oel aus. Die gesammte Masse ist mit Aether ausgeschüttelt, dieser abgehoben, mit Aetzkali entwässert, dann abdestillirt worden. Rückständig ein rothes Oel. Der Destillation unterworfen, begann es bei 160° zu kochen, doch ging bis 178° nur sehr wenig über, von

da an bis 183° folgte die Hauptmenge und oberhalb dieser Temperatur noch eine kleinere Menge, bis etwa 210° .

Das Gewicht a) des Destillats bei 183° betrug 11 g, b) des höher siedenden Oels 1.5 g.

Offenbar bestand erstere Fraction fast gänzlich aus noch unverändertem Anilin. Sie lieferte mit Chlorkalk allein, sowie mit Chlorkalk und Schwefelammonium die für dieses Amin charakteristischen Färbungen. Auch erhielt ich beim Kochen des muthmaasslichen Anilins mit Eisessig u. s. w. Acetanilid mit den wohlbekanntem Eigenschaften, so Schmelzpunkt $112 - 113^{\circ}$.

Das Destillat oberhalb 183° enthielt ganz merklich Chlor und war jedenfalls ein gechlortes Anilin entstanden. Ich habe diese Fraction nochmals abgestuft destillirt und die zuletzt über 200° aufgefangenen Theile mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Krystallinisches Reactionsproduct. Dieses ist aus warmem Wasser krystallisirt und umkrystallisirt worden.

Die ersten Krystallisationen, insbesondere aber die Mutterlaugen-substanzen, bestanden jedenfalls zum grössern Theil aus Acetanilid. Doch erhielt ich schliesslich weniger lösliche, ziemlich derbe Krystallnadeln frei von Krystallblättern, welche bei nahezu 170° schmolzen.

Das *o*-Chloracetanilid soll bei 120.5° , die isomere Metaverbindung bei 72° , die Paraverbindung bei 172.5° schmelzen.

Hiernach kann nur der letztere Körper in Betracht kommen, doch enthielt mein Präparat vermuthlich noch Spuren einer Einmischung. Neue Krystallisationen vorzunehmen, um völlig übereinstimmende Schmelzpunkte zu erzielen, gestattete die allzusehr geschwundene Substanzmenge nicht mehr.

Der Chlorirungsversuch am Anilin in 97 procentiger Schwefelsäure ist unter übereinstimmenden Umständen wiederholt worden und zwar mit gleichem Ergebniss. Wiederum gerieth das allermeiste Anilin nicht in Reaction.

Chlorirung des Anilins in überschüssiger 65 procentiger Schwefelsäure.

Die eisgekühlte Lösung wieder von 22 g Anilinsulfat in 300 g Säure wurde, unter Einhaltung auch hinsichtlich der Zeit des bei Versuch I beschriebenen Verfahrens, mit Chlor behandelt. Sie dunkelte bald, worauf mehr und mehr zunehmend ein compacter dunkelblauer Niederschlag entstand.

Der Niederschlag (A) ist nach Verjagung des überschüssigen Chlors abfiltrirt und ausgewaschen worden. Ich setzte zum Filtrat bis zum Ueberschuss Natronlauge. Dunkle, ölige Ausscheidung, welche mittelst Aether gesondert wurde. Das Oel destillirte in der Haupt-

menge bei 180—185°, dann gingen nur noch wenige, von Chlor nicht freie Tropfen über.

Bekannte Proben bestätigten, dass das Hauptdestillat Anilin war. Schmelzpunkt der damit bereiteten Acetylverbindung, wie erwartet, ohne weiteres 112—113°.

Der zunächst an der Luft getrocknete Niederschlag (A) wurde mit Aether rückfliessend gekocht. Dunkle, nahezu complete Lösung. Sie ist durch Schütteln mit Lauge von saurer Substanz (B) befreit, dann abgehoben und abdestillirt worden. Ich erhielt so eine halbfeste, dunkelblaue, von hellern Krystallnadeln reichlich durchsetzte Masse.

Krystallisationsversuche aus verdünntem Weingeist erfolglos, dagegen förderte die Destillation mit Wasserdampf. Dieser nahm ein helles Oel mit sich, das schon im Kühlrohr krystallinisch erstarrte. Nicht flüchtig eine schwarze schmierige Masse.

Die übergegangene Substanz löste sich unschwer in verdünntem warmem Weingeist. Sie schoss daraus in langen, weissen Nadeln an, welche wie den constanten Schmelzpunkt 77°, so auch den ganzen übrigen Habitus des symmetrischen Trichloranilins aufwiesen. Identität zweifellos. Auch die Mutterlaugen enthielten keine andere Substanz.

Nun der alkalische Auszug (B). Derselbe, eine dunkle Flüssigkeit, wurde durch Salzsäure in nur wenigen schwarzen Flocken gefällt. Die Flocken lösten sich leicht in Soda. Mehrfach erneute Lösung und Fällung brachte weisse krystallinische Substanz. Sie schmolz schliesslich nicht mehr veränderlich bei 63—64°. Der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Trichlorphenols wird gleich 67—68° angegeben. Vermuthlich hatte sich dieser Körper gebildet. Doch gestattete die sehr geringe Menge kein weiteres Reinigungsverfahren.

Noch sei erwähnt, dass auf 22 g Anilinsulfat (mit 14.4 g Anilin) 5 g intactes, nahezu reines Anilin und 9 g Trichloranilin erhalten worden sind. Dazu kommt ziemlich reichlich dunkle, unerquickliche Substanz.

Chlorirung des Anilins in überschüssiger 40 procentiger Schwefelsäure.

Angewandt eine Lösung von 10 g Anilin in 200 g Schwefelsäure. Chlorirungsverfahren wie bei Versuch I und II.

Das Chlor wirkte, trotz guter Eiskühlung, sehr lebhaft ein. Sofort fand Blau-, dann Schwarzfärbung statt und es schied sich eine schwarze, theerartige Masse aus. Details der Verarbeitung gleich denen bei Versuch II. Das Anilin war vollständig verschwunden. Ich erhielt ziemlich viel Trichloranilin und in spärlicher Menge ein

Gemisch muthmaasslich von Monochlor- und Dichloranilin. Daneben hatte sich ausgiebig Trichlorphenol gebildet, dessen Reinigung aber nur sehr schwer gelingt.

Bloss 40 procentige Schwefelsäure gewährt dem Anilin so gut als keinen Schutz vor dem Chlor.

Salzsäure beugt der Einwirkung dieses Körpers auf das Anilin relativ weit besser vor als die Schwefelsäure.

Chlorirung des Anilins in ca. 40 procentiger Salzsäure.

20 g Anilin wurden in 400 g ganz concentrirter Salzsäure (aus käuflicher concentrirter Säure durch Sättigung mit Chlorwasserstoff bei 0° dargestellt) gelöst und nach dem für die Versuche in schwefelsaurer Lösung mitgetheiltem Verfahren chlorirt. Besonders ununterbrochene Eiskühlung. Die ersten paar Stunden irgendwelche Reaction nicht ersichtlich, dann schied sich langsam etwas dunkle, halbschmierige flockige Substanz (A) aus.

Die nur wenig gefärbte Lösung ist schliesslich vom unabsorbirten Chlor durch einen sehr anhaltenden Luftstrom befreit, vom dunklen Körper durch ein Glaswollfilter getrennt, dann mit sehr vielem Wasser versetzt worden. Beträchtlicher weisser, flockiger Niederschlag (B). Neue Filtration. Das Filtrat wurde mit Aether geschüttelt, doch umsonst; der Aether verdunstete rückstandlos. Somit enthielt die salzsaure Lösung kein irgendwelches gechlortes Phenol. Ich vermischte sie mit überschüssiger Natronlauge. Sie schied ein dunkelrothes Oel ab, welches unter Benutzung von Aether gesondert wurde. Der Destillation unterworfen, siedete das Oel im Betrag zu ca. 5 g zwischen 180—188°, andere 9 g gingen von 200 bis nahezu 230° über.

Erstere Fraction war in der Hauptsache sicher Anilin (Chlorkalkreaction; Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 113°). Die zweite Fraction erstarrte zum Theil schon im Abzugsrohr des Destillirkolbens. Sie enthielt etwas Oel eingemischt. Dieses ist durch wiederholtes scharfes Pressen zwischen Filtrirpapier, dann Zerrühren der Pressmasse in wenigem Aether und scharfes Absaugen entfernt worden. Der in überschüssigem Aether gelöste feste Körper schoss daraus beim Eindunsten in schönen weissen, rhombischen Prismen an. Schmelzpunkt der Krystalle 69°, gleich demjenigen des Parachloranilins. Mittelst Essigsäureanhydrid habe ich ihr Acetylderivat dargestellt. Es schmolz bei 171°, d. h. um 1° niedriger als für das *p*-Chloracetanilid angegeben ist, zeigte sonst identische Eigenschaften. Zweifelsohne war Parachloranilin entstanden.

Das anhängende Oel scheint Orthochloranilin gewesen zu sein und enthielt wohl noch etwas Anilin. Genaue Feststellung in Folge der sehr geringen Menge nicht möglich.

Der Eingangs erwähnte, auf Glaswolle gesammelte dunkle Körper (A) wurde mittelst Aether gesondert. Gewicht kaum 1 g. Natronlauge nahm davon nichts auf. Kochender verdünnter Weingeist dagegen extrahirte symmetrisches Trichloranilin. Dieses erhalten in weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 77—78°. Rückstand eine schwarze, nicht weiter verwertbare Substanz.

Der aus dem salzsauren Filtrat von A (s. oben) durch Wasser gefällte weisse Körper (B) erwies sich gleichfalls als symmetrisches Trichloranilin — frei von gechlorten Phenolen. Er wurde in ätherischer Lösung mit verdünnter Lauge geschüttelt. Irgendwelche Extraction fand nicht statt. (Lauge übersäuert, mit Aether geschüttelt. Aetherrückstand = 0.) Der von der Lauge getrennte, dann abdestillirte Aether hinterliess gegen 10 g nahezu reines symmetrisches Trichloranilin. Dasselbe war nach einmaliger Krystallisation aus verdünntem Weingeist schneeweiss und schmolz völlig constant, wie normal, bei 77—78°.

Zum Ueberfluss habe ich noch die Acetylverbindung meines Präparats bereitet (mittelst Chloracetyl) und untersucht. Sie stimmte in allen Eigenschaften (Schmelzpunkt 204°) überein mit dem acetylrten symmetrischen Trichloranilin.

Bemerkenswerth ist, dass selbst in grossem Ueberschuss angewandtes Chlor auf in 40procentiger Salzsäure gelöstes Anilin nicht durchgreifend wirkt. Ein Theil des Amins entgeht aller Reaction. Auch fällt auf, dass gar kein Phenol, bzw. gechlortes Phenol erhalten wurde.

Nicht andere Ergebnisse lieferte ein in gleicher Weise ausgeführter zweiter Versuch.

Hier sei erwähnt, dass ich gelegentlich auf eine Lösung von Anilin in der 20fachen Menge 40procentiger Salzsäure die nur halb-moleculare Chlormenge habe einwirken lassen. Sie wurde aus abgewogenem Kaliumbichromat mit Salzsäure dargestellt, unter Ueberführung schliesslich des im Gasentwicklungsapparat zurückgebliebenen Chlors durch Kohlendioxyd in die saure Lösung. Diese übrigens absorbirte offenbar nur das wenigste Chlor. Doch schieden sich nach und nach etliche dunkle Partikelchen aus. Wasser fällte aus dem Filtrate eine kleine Menge Trichloranilin. Ich erhielt auf 20g Anilin 0.2 g symmetrisches Trichloranilin. Dazu kamen 17 g einer Mischung aus Anilin mit wenig Parachloranilin. Immerhin habe ich durch sorgfältige fractionirte Destillation u. s. w. eine kleine Menge dieser Base rein darstellen und an den Eigenschaften (Schmelzpunkt 69°) sicher als solche nachweisen können.

Bemerkenswerth ist das Auftreten von Trichloranilin trotz der sonst so unvollständigen Reaction und des grossen Anilinüberschusses.

Chlorirung des Anilins in 30 procentiger Salzsäure.

Angewandt auf 1 Theil Anilin 20 Theile solcher Säure. Cautelen der Chlorirung wie immer.

Das Chlor wirkte hier viel lebhafter ein als auf das in 40 procentiger Salzsäure gelöste Anilin. Kurze Zeit und die Lösung färbte sich schwarzblau und schied reichlich schmierige halb feste Substanz (A) aus. Nach beendigter Chlorirung und Verdrängung alles freien Chlors wurde ohne weiteres überschüssiges Wasser zugesetzt. Neue beträchtliche Fällung. Die ausgeschiedene Substanz ist abfiltrirt, gewaschen und das Filtrat mit Natronlauge übersättigt worden. Sofort erschien ein dunkles Oel. Ich habe es mittelst Aether gesondert, dann abgestuft destillirt. Anilin nicht zu erkennen. Die Destillation ergab eine oberhalb 200 bis 225° und eine andere von 241 bis 245° kochende Fraction. Beide Destillate erstarrten rasch in der Vorlage.

Die niedriger siedende Partie schoss aus ihrer weingeistigen Lösung an in Krystallen vom Aussehen und dem Schmelzpunkte 69° des Parachloranilins, und war jedenfalls dieser Körper.

Die höher siedende Fraction krystallisirte aus Weingeist in weissen, constant bei 63° schmelzenden Nadeln und konnte hiernach, sowie gemäss den Siedepunktverhältnissen, nur das gewöhnliche Dichloranilin ($\text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 2 : 4$) sein.

Dunkle Ausscheidung (A). Sie ist an der Luft getrocknet, dann rückfliessend mit Aether gekocht worden. Bloss ein Theil löste sich unter dunkler Farbe auf. Ich habe die Lösung mit Natronlauge durchgeschüttelt (B), dann gesondert und abdestillirt. Rückstand ein Gemisch aus schwarzer unerquicklicher Substanz mit viel hellern Krystallnadeln. Nur diese lösten sich in verdünntem warmem Weingeist und wurden durch Umkrystallisiren weiss erhalten. Ihr Schmelzpunkt bleibend 77°. Hiernach war zweifelsohne symmetrisches Trichloranilin entstanden.

Der alkalische, sehr dunkle Anzug (B) schied mit Salzsäure eine schwarze schmierige Masse aus. Beim Kochen mit Wasser destillirte ein Theil davon und bildete eine gelbliche, krystallinische Substanz. Sie enthielt keinen Stickstoff, aber reichlich Chlor, wurde von Sodalösung leicht aufgenommen. An der Luft dunkelte die Verbindung rasch. Ihr Schmelzpunkt lag circa 20° tiefer als derjenige des erwarteten symmetrischen Trichlorphenols. Variirte Versuche ihn zu erhöhen, hatten keinen Erfolg. Jedenfalls indessen war ein gechlortes Phenol entstanden. Nähere Untersuchung steht noch aus.

Noch sei der Einwirkung des Chlors auf eine Lösung von Anilin in sehr stark überschüssiger 20 procentiger Salzsäure gedacht.

Die eiskalt gehaltene Lösung dunkelte sofort beim Eintritt des Chlors und schied bald schwarze, theils theerartige, theils scheinbar verkohlte Substanz massenhaft aus.

Ich habe die Reactionsmasse so wie beim letzten Versuch verarbeiten wollen. Doch war jetzt nicht nur alles Anilin verschwunden, sondern auch kein Monochlor- und Dichloranilin nachzuweisen, dagegen erhielt ich reichlich symmetrisches Trichloranilin. Dazu kommen gechlorte Phenole und viele kohleartige, ganz unlösliche Substanz.

Nun Versuche über den Einfluss concentrirter Säuren auf das Verhalten des Anilins zu Brom.

Bromirung des Anilins in 97procentiger Schwefelsäure.

Ich setzte zu einer Lösung von 22 g Anilinsulfat in 300 g der obigen Säure 100 g Brom. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur unter häufigem Durchschütteln 10 Tage sich selbst überlassen. Soweit ersichtlich, hatte eine Reaction nicht stattgefunden. Die schwefelsaure Lösung ist dann von unter ihr gelagertem Brom im Scheidetrichter, von etwas gelöstem Brom durch einen sehr anhaltenden trocknen Luftstrom (fortgesetzt bis zum Versagen der Jodkaliumstärkereaction) befreit, schliesslich in vieles Eiswasser gegossen worden. Kein Niederschlag oder auch nur eine Trübung. Natronlauge, im Ueberschuss zugesetzt, schied ein Oel aus. Dieses ist mittelst Aether gesondert worden. Es destillirte vollständig von 178 bis 185°. Das mit Essigsäureanhydrid bereitete Acetylderivat schmolz direct, auch in den Mutterlaugenkrystallisationen, bei 113°.

Hiernach hatte ich so zu sagen ganz reines Anilin in Händen. Auf 14.4 g dieser Base (in 22 g Sulfat) wurden nahezu 13 g zurück-erhalten.

Besonderes Interesse hatte zu ermitteln, ob Brom auf in concentrirter Schwefelsäure gelöstes Anilin nicht im Laufe langer Zeit vielleicht doch einwirkt.

Der oben beschriebene Versuch ist zunächst ganz übereinstimmend (gleiche Mengen u. s. w.) ausgeführt, dann aber die Zeitdauer über 10 Tage hinaus auf gut 4 Monate ausgedehnt worden. Reaction nicht zweifellos ersichtlich. Das freie Brom wurde wie vordem entfernt¹⁾. Nun aber beim Verdünnen mit Wasser schied die Anilinlösung doch einen festen weissen Körper aus. Menge allerdings bloss ca. $\frac{1}{10}$ g. Derselbe

¹⁾ Sulfanilsäure hatte sich ungeachtet der langen Versuchsdauer nicht gebildet. 50 g der so vorbereiteten schwefelsauren Lösung in vielem Wasser wurden mit reinem Baryumcarbonat übersättigt und erhitzt. Das Filtrat enthielt kein Baryum und lieferte auch so gut als keinen Verdampfungsrückstand.

gab an verdünnte Lauge nichts ab, war also frei von halogenirtem Phenol. Er besass ohne Weiteres und nach der Krystallisation aus Weingeist den Schmelzpunkt 119° und überhaupt alle Eigenschaften des symmetrischen Tribromanilins, welche Verbindung somit entstanden war. Die Basen im sauren Filtrat vom Tribromanilin sind nach üblichem Verfahren isolirt worden. Erhalten gegen 10 g rothes Oel. Bromgehalt offenbar nicht beachtenswerth. Auch siedete das Oel nahezu so wie Anilin. Bei der Acetylirung wurde mit leichter Mühe reines Acetanilid (Schmelzpunkt 113°) erhalten, und nur der letzte Verdampfungsrückstand war nicht ganz frei von Brom.

Concentrirte Schwefelsäure schützt also das Anilin vor dem Brom, wie im Hinblick auf die lange Dauer des letzten Versuchs unzweifelhaft wird, noch vollständiger als vor dem Chlor.

Jod im Brom steigert dessen chemische Energie, nach einem beiläufigen Versuch, auch zu dem in der concentrirten Schwefelsäure gelösten Anilin.

Das Brom enthielt ca. $1\frac{1}{2}$ g Jod. Sonstige Ingredientien, die Quanta und andere Details wie bei den zwei letzten Versuchen. Operationsdauer 10 Tage. Brom im Scheidetrichter und durch Luftstrom entfernt. Die nur schwach gefärbte Säure schied mit Wasser ziemlich reichlich schwere weisse Flocken aus. Phenolartiger Körper darin nicht vorhanden. Sie wurden mittelst Aether gesondert. Der krystallinische Rückstand wog 8 g. Durch Krystallisation aus verdünntem Weingeist erhielt ich sofort weisse Nadeln. Gleiche Krystalle lieferte die Mutterlauge. Sie schmolzen bei 119° und siedeten bei 300° , d. h. wie das symmetrische Tribromanilin.

Desgleichen stimmte der Schmelzpunkt 232° ihres Reactionsproducts mit Chloracetyl auf denjenigen des symmetrisch-tribromirten Acetanilids.

Aus dem sauren Filtrat wurden unter Benutzung von Lauge und Aether 9 g eines Oels abgeschieden, welches sich in der Hauptsache als Anilin erwies, indem nur eine minimale Menge oberhalb des Kochpunkts dieses Amins destillirte.

Bromirung des Anilins a) in 65procentiger und
b) in 40procentiger Schwefelsäure.

Zur gut gekühlten Lösung von 22 g Anilinsulfat in 300 g der 65procentigen Säure wurden langsam unter Durchschütteln 100 g Brom gesetzt.

Die Flüssigkeit blieb 1—2 Stunden klar, worauf plötzlich ein compacter, durch eingeschlossenes Brom röthlich gefärbter Niederschlag entstand. Nach 24 Stunden habe ich das unveränderte Brom

durch einen sehr anhaltenden Luftstrom soweit möglich entfernt, dann den Niederschlag auf Glaswolle gesammelt. Dem Filtrat konnte mit Aether weder direct noch nach dem Uebersättigen mit Lauge irgend etwas entzogen werden. Hiermit ist die Abwesenheit phenolartiger und basischer Substanz dargethan.

Gerade vordem erwähnter Niederschlag enthielt noch etwas Brom eingeschlossen. Derselbe ist unter 65 procentiger Schwefelsäure zerdrückt und damit bis zum Verschwinden allen Broms, dann noch mit Wasser gewaschen worden. Durch Aether ging der Niederschlag leicht in Lösung. Sie gab an Lauge nichts ab. Der abgehobene und abdestillirte Aether hinterliess 45 g einer röthlichen, krystallinischen Substanz. Diese war durch wiederholte Krystallisation ohne weiteres aus verdünntem, warmem Weingeist (oder anderen Solventien) nicht farblos zu erhalten, dagegen bei Mitwirkung von frisch ausgeglühter Thierkohle. Immerhin sind 2—3 Krystallisationen erforderlich. Ich erzielte schliesslich rein weisse, lange Nadeln, welche mit dem symmetrischen Tribromanilin im Schmelzpunkt wie direct, so in den Acetylderivaten, 119° bezw. 232° völlig übereinstimmten.

Demgemäss entsteht bei der Bromirung von Anilin in 65 procentiger Schwefelsäure nur allein das symmetrische Tribromanilin.

Sehr rasch vollzieht sich die Bromirung des in nur 40 procentiger Schwefelsäure gelösten Anilins. Angewandte Mengen: 10 g Anilin, 200 g Säure und 70 g Brom. Dieses erzeugte in der eiskalten Anilininlösung sofort einen starken, compacten Niederschlag. Weiteres Verfahren wie beim letzten Versuch. Ich erhielt 30 g rohes symmetrisches Tribromanilin. Doch war diesem ziemlich viel rothe schmierige Substanz eingemischt, so das die Reinigung hier noch mehr Umstände machte. Schmelzpunkt der schliesslich weiss erhaltenen Krystallnadeln 119°.

Neben dem symmetrischen Tribromanilin waren nur sehr kleine Mengen eines in Soda löslichen, offenbar phenolartigen Körpers (wahrscheinlich symmetrisches Tribromphenol) entstanden.

Bromirung des Anilins a) in 40 procentiger,
b) in 20 procentiger Salzsäure.

Chlor wirkt auf das in concentrirter Salzsäure gelöste Anilin keineswegs durchgreifend ein. Ganz anders das Brom. Ich setzte zu 10 g Anilin in 200 g 40 procentiger Salzsäure nach und nach 70 g Brom. Sofort entstand ein weisser, flockiger Niederschlag. Das überschüssige Brom ist durch einen Luftstrom verjagt, dann der sehr beträchtliche Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und unter intermediärer Lösung in Aether gesondert worden. Gewichtsmenge 30 g. Derselbe bildete ohne weiteres schon nahezu reines symmetrisches Tribrom-

anilin und wurde durch einmalige Krystallisation aus Weingeist in schneeweissen Nadeln erhalten. Gleiche Krystalle lieferte auch die Mutterlauge. Schmelzpunkt 119°. Derjenige des Acetylderivats 232°.

Neben dem symmetrischen Tribromanilin war eine andere organische Substanz nicht zu entdecken.

Bei einem zweiten Versuch war die Absicht, das in concentrirter Salzsäure gelöste Anilin in Monobromanilin überzuführen.

Angewandt gleich moleculare Mengen Anilin und Brom, bezw. je 10 und 17 g, ausserdem 200 g 40procentiger Salzsäure. Das Brom wurde als Dampf, im Gemisch mit überschüssigem Chlorwasserstoff, in die kalt gehaltene saure Lösung eingeleitet. Auch hier bildete sich in weissen Flocken Tribromanilin. Gewichtsmenge 5 g (Schmelzpunkt der umkrystallisirten Verbindung 119°).

Lauge erzeugte im Filtrat eine ölige Ausscheidung. Sie wurde mittelst Aether gesondert, dann destillirt. Etwa 3 g gingen über von 178—190°. Da nun eine Zersetzung anzuheben schien und Parabromanilin bekanntlich nicht unverändert siedet, so wurde die Destillation unterbrochen. Gewicht des Rückstandes 11.5 g.

Vorerwähnte 3 g waren in der Hauptsache Anilin. (Chloralkalkreaction, blättrig krystallisirte Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 113°.)

Der Destillationsrückstand blieb ölig, enthielt aber dennoch viel Parabromanilin, welches sich in Form seines Acetylderivats (bereitet mit Essigsäureanhydrid) leicht rein darstellen liess. Dasselbe krystallisirte in farblosen Prismen und zeigte bleibend den normalen Schmelzpunkt 165°.

Die Mutterlauge der ersten Krystallisation enthielten auch Acetanilid und zudem andere schwierig oder nicht krystallisirende Substanz.

Ueberschüssig angewandtes Brom wirkt auf Anilin in 20procentiger Salzsäure noch ähnlich ein, wie in 40procentiger Säure. Doch ist die Reaction weniger glatt.

Dem ausgefällten symmetrischen Tribromanilin (Schmelzpunkt der umkrystallisirten Verbindung 119°) entzog verdünnte Lauge einen auch in Soda löslichen Körper, welcher leicht sublimirte, aus Weingeist in feinen langen Nadeln krystallisirte und constant bei 90—91° schmolz, während Post den Schmelzpunkt des symmetrischen Tribromphenols zu 92° angiebt.

Die Ausbeute an dieser Substanz, auf 10 g Anilin, war sehr gering. Dagegen wurden nahezu 30 g allerdings noch rohes Tribromanilin erhalten.

Bromirung von Anilin als Bromhydrat in concentrirter Bromkaliumlösung.

15 g Anilinsulfat wurden in warmer concentrirter wässeriger Solution mit 200 g einer kalt gesättigten Bromkaliumlösung versetzt, erkalten gelassen und bei Eiskühlung langsam mit 70 g in Bromkaliumlösung enthaltenem Brom vermischt. Sofort bildete sich ein flockiger, schneeweisser Körper. Er ist nach 24 Stunden abfiltrirt worden. Filtrat frei von organischer Substanz. Ich habe ihn in Aether gelöst. Lauge entzog der Lösung nicht mehr als Spuren eines gebromten Phenols. Der abgehobene, dann abdestillirte Aether lieferte direct weisses, nadelig-krystallinisches, symmetrisches Tribromanilin vom richtigen Schmelzpunkt 119° . Ausbeute 31 g, d. s. 90 pCt. der möglichen Mengen.

Nach dem eben mitgetheilten Verfahren oder durch die Bromirung von Anilin in concentrirter Salzsäure lässt sich das symmetrische Tribromanilin leicht und in beliebiger Menge darstellen.

Chlorirung des Paratoluidins in 97procentiger Schwefelsäure.

30 g Paratoluidinsulfat (staubfein anzuwenden) wurden aufgenommen in 400 g 97procentiger Säure. Ich leitete circa 24 Stunden trockenes Chlor ein. Nach dem Stehen über Nacht war das freie, in der Säure oder darüber im Reaktionskolben befindliche Chlor, so weit ersichtlich, noch in Gleichem vorhanden. Es wurde durch einen Luftstrom verdrängt, dann die klare Flüssigkeit in Eiswasser gegossen. Hellgelbe, flockige Ausscheidung. Diese jedoch löste sich in warmem Wasser und kam zur übrigen Lösung. Auf Zusatz von überschüssiger Lauge bildete sich sofort ein Oel. Ich habe es mit Aether extrahirt (welcher an Lauge nichts abgab), daraus abgeschieden, dann destillirt. Das Sieden hub an gegen 195° und war bis etwa 240° Alles übergegangen.

Durch wiederholte abgestufte Destillation erhielt ich 3 Fractionen. Die erste Partie siedete von $195-210^{\circ}$ und erstarrte schon im Halse des Fractionskolbens. Sie roch blumenartig und wurde aus warmem verdünntem Weingeist in weissen Schuppen oder Blättern vom Schmelzpunkt 45° erhalten. Ihr langnadelig krystallisirtes Acetylderivat (mittelst Essigsäureanhydrid dargestellt) schmolz bei 147° . Eben angegebene Schmelzpunkte und überhaupt Eigenschaften charakterisiren das *p*-Toluidin und dessen Acetylderivat. Somit war ein Theil des Paratoluidins der Chlorirung entgangen. Mengenbetrag circa 9 g.

Die Fraction vom mittleren Kochpunkt destillirte von 215 bis 226° . Sie bildete ein gelbliches Oel, welches im Kältegemisch erstarrte, aber bei Zimmertemperatur rasch wieder flüssig wurde. Das schwefelsaure Salz der Oelbase löst sich im Wasser leicht, die gut

krystallisierende Salzsäureverbindung dagegen nur schwer auf. Mit Essigsäureanhydrid erhielt ich ein in weissen, feinen Nadeln krystallisierendes Acetylderivat vom Schmelzpunkt 115—116°.

Das *m*-Chlor-*p*-Toluidin nun soll bei 222° sieden, bei 7° schmelzen, seine Acetylverbindung bei 115°, auch werden seinem Sulfat und Chlorhydrat Löslichkeitsverhältnisse wie oben mitgetheilt, zugeschrieben. Ich hatte also die *m*-Chlor-*p*-Base¹⁾ ($\text{CH}_3 : \text{Cl} : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$) in Händen. Ungefähre Ausbeute 4 g.

Die letzte höchst siedende Fraction ging über von 230—240° als ein wenig gefärbtes, jedoch an der Luft sich bald röthendes Oel. Im Kältegemisch wurde das Oel sofort fest, konnte nun durch Abpressen zwischen Papier, unter Zugabe von etwas Petroläther, von verunreinigender Substanz befreit werden und liess sich dann aus überschüssigem Petroläther bei niedriger Temperatur in weissen, feinnadeligen Krystallen erhalten. Sie schmolzen bei 25—26°. Die Salzsäure- und Schwefelsäureverbindung des basischen Körpers lösten sich in Wasser gerade umgekehrt wie die entsprechenden Salze des *m*-Chlor-*p*-Toluidins, erstere leicht und letztere nur sehr schwer. Mittelst Lauge aus dem umkrystallisirten Sulfat abgeschiedene Base besass den oben mitgetheilten Schmelzpunkt.

Nach diesen Beobachtungen musste das *o*-Chlor-*p*-Toluidin ($\text{CH}_3 : \text{Cl} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$) entstanden sein, dessen Schmelzpunkt wie oben, Siedepunkt zu 237—238.5° angegeben werden und dessen Salzsäureverbindung leicht, Schwefelsäureverbindung schwer löslich sein soll.

Noch habe ich den Chlorgehalt meines Präparates ermittelt und auf ein Monochlortoluidin, $\text{C}_7\text{H}_8\text{ClN}$, stimmend befunden.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	25.09	25.02 pCt.

Die erhaltene Menge *o*-Chlor-*p*-Toluidin war 7 g.

Hier also hat die concentrirte Schwefelsäure auf die Chlorirung in demselben Sinne orientirend eingewirkt, wie bei Nitrationen.

Chlorirung von *p*-Toluidin in 40procentiger Salzsäure.

Angewandt 30 g Paratoluidinechlorhydrat in 450 g der obigen Säure. Chlorirung bei Eiskühlung durchgeführt. Keine Färbung. Dagegen schied sich nach einer Reihe von Stunden ein gelblicher kompakter Körper aus. Die ganze Masse ist, nach Verjagung des überschüssigen Chlors, in viel Wasser gegossen und die hierbei röthlich gewordene Flüssigkeit vom festen Körper (A) filtrirt worden. Ich verarbeitete das Filtrat unter Zusatz von überschüssiger Lauge

¹⁾ Litteratur der halogenirten Toluidine, s. Beilstein, II. Aufl., II. Bd., S. 332.

und Extraction des ausgefällten Oels mit Aether. Das Oel, im Gewicht 19 g, siedete zwischen 210—250°. Mehrfache fractionirte Destillation hatte nur geringen Nutzen. Da nach Analogieverhältnissen (s. letzter Versuch) auf die Anwesenheit von *o*-Chlor-*p*-Toluidin und *m*-Chlor-*p*-Toluidin zu schliessen war, deren Sulfate sehr verschiedene Löslichkeit zeigen, so habe ich zum Oel verdünnte Schwefelsäure gesetzt. In der That löste sich ein Theil, während der überwiegende Theil als krystallinisches Salz zurückblieb.

Die aus dem leicht löslichen Sulfat wieder abgeschiedene Oelbase destillirte vollständig zwischen 218—226°, bildete ein wenig lösliches Chlorhydrat und ein feinnadelig, krystallisirtes Acetylderivat vom Schmelzpunkt 114—115°, war daher zweifellos ohne *m*-Chlor-*p*-Toluidin.

Die Base des wenig löslichen Sulfats, gleichfalls ein Oel, bräunte sich bald an der Luft, siedete von 235—242°, erstarrte leicht in einer Kältemischung, schmolz jedoch schnell bei Zimmertemperatur; ihr Chlorhydrat war, nach Erwartung, auch in kaltem Wasser leicht löslich, das spärlicher lösliche Nitrat charakterisirte sich durch vorzügliches Krystallisationsvermögen. Aus diesem Salze wieder freigemachte Base wurde bei 0° fest, verflüssigte sich aber nicht wie *o*-Chlor-*p*-Toluidin bei 26°, sondern schon bei Zimmertemperatur (13—14°).

Nahezu sicher hatte ich *o*-Chlor-*p*-Toluidin in Händen, aber vermuthlich untermischt mit Spuren eines anderen Körpers, welcher sich noch nicht hat entfernen lassen und den Schmelzpunkt herunterdrückte.

In Folge eines Unfalles mit dem Präparat und da die Darstellung neuer Verbindung nicht mehr möglich war, musste auf weitere Reinigungsversuche verzichtet werden.

Der schon beim Chloriren entstandene Niederschlag (A) wurde in Aether aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Letztere (B) färbte sich intensiv roth. Der abgehobene Aether lieferte einen weissen Rückstand, welcher in Nadeln krystallisirte, leicht sublimirte und constant bei 60° schmolz. Diese Eigenschaften besitzt Lellmann's *m*-Dichlor-*p*-toluidin ($\text{CH}_3 : \text{Cl} : \text{Cl} : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 5 : 4$), welches desgleichen mit Salzsäure keine Verbindung eingeht. Menge übrigen sehr gering.

Die röthliche Natronlösung (B) ergab beim Ansäuern einen schmierigen Niederschlag, welcher mit Wasserdampf als ein gelbliches, kresolartig riechendes Oel überging. Das Oel siedete zwischen 270 bis 280° und schied beim Stehen krystallinische Substanz aus. Stickstoff enthielt es nicht (Berlinerblauprobe). Es ist wahrscheinlich ein Gemenge zweier gechlorter Kresole, deren Untersuchung übrigens nicht in den Plan meiner Aufgabe gehörte.

Bromirung von *p*-Toluidin in 39procentiger Salzsäure.

Verhältniss der Stoffe: 20 g salzsaures *p*-Toluidin, 200 g Säure und 80 g Brom. Durch letzteres entsteht sofort ein dicker, flockiger Niederschlag, welcher sich allmählich ballte. Nach 24 Stunden Filtration durch Glaswolle. Der von eingeschlossenem Brom röthlich gefärbte Niederschlag ist durch Zerdrücken und Waschen mit concentrirter Salzsäure, dann mit Wasser gereinigt worden. (Brombeseitigung erforderlich, da sonst auf Wasserzusatz arge Verschmierung eintritt.) Aus dem zunächst vom gelösten Brom durch einen Luftstrom befreiten Filtrat präcipitirte überschüssiges Wasser reichlich weisse Flocken, welche mit dem ersten Niederschlag vereinigt wurden.

Beim Uebersättigen des neuen Filtrats mit Lauge trat keine Fällung ein und der Extractionsversuch mit Aether blieb erfolglos.

Die Niederschläge sind ihrerseits in Aether aufgenommen und aus diesem, nach dem Durchschütteln mit Lauge, wieder abgeschieden worden. Im Laugenauszug nur sehr geringe Menge eines gebromten Kresols. Der gelbliche, nadelige Aetherrückstand krystallisirte aus verdünntem Weingeist in weissen langen Nadeln vom Schmelzpunkt $73-74^{\circ}$.

Es hatte sich hiernach das indifferente *m*-Dibrom-*p*-toluidin ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{Br} : \text{Br} = 1 : 4 : 3 : 5$) gebildet, welches nach Wroblewski bei der Einwirkung von Bromdampf auch auf eine wässrige Lösung von salzsaurem *p*-Toluidin entsteht.

Concentrirte Salzsäure vermag das *p*-Toluidin ebenso wenig wie das Anilin vor dem Brom zu schützen.

Ausbeute an reinem, gut krystallisirtem Dibrom-*p*-toluidin 24 g.

Ich erwähne noch, dass bei der Einwirkung von Brom auf *p*-Toluidin in 65procentiger Schwefelsäure gleichfalls in grosser Menge *m*-Dibrom-*p*-Toluidin entsteht. Ein kresolartiger Körper war nicht nachzuweisen.

Zuletzt eine kurze Mittheilung über noch nicht abgeschlossene Versuche der

Chlorirung und Bromirung des *o*-Toluidins.

Chlor wurde bis zu grossem Ueberschusse durch eine eisgekühlte Lösung von 30 g *o*-Toluidinsulfat in 400 g 98procentiger Schwefelsäure geleitet. Keine besondere Farbenveränderung. Nach Beseitigung allen freien Chlors kam die Lösung in vieles Eiswasser. Ich setzte dazu überschüssige Natronlauge und extrahirte mit Aether. Das vom Aether zurückgelassene rothe Oel, wiederholt fractionirt, siedete zu 6 g von $200-225^{\circ}$ und zu 15 g von $230-242^{\circ}$.

Erstere Fraction enthielt reichlich *o*-Toluidin — wie die verschiedenen, so sehr charakteristischen Farbenreactionen genugsam erwiesen — und daneben einen chlorhaltigen Körper.

Der Chlorgehalt der zweiten Fraction stimmte, nach Analyseergebnissen, angenähert auf ein Monochlortoluidin.

Die Monochlorbase bildet zum Theil gut charakterisirte Salze und eine schön krystallisirende Acetylverbindung (Schmelzpunkt 119—120°). Ob nun diese Base mit einem der in der Literatur schon verzeichneten Chlor-*o*-toluidine identisch ist oder nicht, hat sich noch nicht sicher ermitteln lassen.

Dagegen steht fest, dass das Chlor auf eine grosse Partie des *o*-Toluidins, ungeachtet der so sehr überschüssigen concentrirten Schwefelsäure, doch gewirkt hatte.

Brom ist c. p. viel weniger activ.

o-Toluidin- und Schwefelsäuremenge wie beim letzten Versuch. Dazu kamen 120 g Brom. Reaction in 8 Tagen nicht zu erkennen. Die übliche Verarbeitung des Gemisches brachte 15 g nahezu reines, von 194—200° siedendes *o*-Toluidin (Schmelzpunkt der Acetylverbindung 107°) und wenig mehr denn 1 g oberhalb 200—221° destillirtes Oel. Auch diese kleine Fraction enthielt noch viel *o*-Toluidin. Brom kam darin, wie sich anlässlich der qualitativen Probe zeigte, nicht besonders reichlich vor.

Zusammenfassung.

Ueberschüssige concentrirte Säuren beeinflussen die Einwirkung des Chlors und Broms auf aromatische Amine.

Das in 97procentiger Schwefelsäure gelöste Anilin wird durch Chlorgas, selbst bei stundenlang fortgesetztem Einleiten, nur sehr wenig angegriffen. Man konnte es zum allergrössten Theil wieder als solches abscheiden und nur eine geringe Menge war in einen chlorhaltigen Körper, zweifelsohne Parachloranilin, übergegangen.

Relativ leichter als auf Anilin, wirkt Chlor auf in concentrirter Schwefelsäure enthaltenes *p*- und *o*-Toluidin ein. Doch auch hier geräth ein Theil der Amine nicht in Reaction.

Das dieser verfallene *p*-Toluidin war untergeordnet in Metachlor-*p*-toluidin ($\text{CH}_3 : \text{Cl} : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$), überwiegend in Orthochlor-*p*-toluidin ($\text{CH}_3 : \text{Cl} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$) übergegangen. Aus dem Orthotoluidin hatte sich ein Monochlorderivat von noch nicht ermittelter Constitution gebildet.

Auch bei der Chlorirung in 65procentiger Schwefelsäure blieb eine kleinere Partie Anilin unverändert, aber nicht bei derjenigen in nur 40procentiger Säure. Die Reaction erzeugte hauptsächlich symmetrisches Trichloranilin und geringe Mengen weniger hoch gechlorter

Aniline, überdies entstanden gechlorte Phenole sowie, besonders reichlich in 40procentiger Säure, dunkle, theerartige Körper.

Eine ähnliche Rolle wie die concentrirte Schwefelsäure spielt auch, wenigstens bei den Chlorirungen, ganz concentrirte 40procentige Salzsäure.

Das in solcher Säure aufgenommene Anilin verwandelte sich mit sehr überschüssig eingeführtem Chlorgas allerdings zum grösseren Theil in Parachloranilin (wobei wahrscheinlich isomere Chlorverbindung) und in Trichloranilin, aber ein Theil blieb doch intact.

In 30procentiger Salzsäure gelöstes Anilin gerieth dagegen vollständig in Reaction, welche *p*-Chloranilin, das gewöhnliche Dichloranilin und symmetrisches Trichloranilin erhalten liess.

Bei Anwendung 20procentiger Salzsäure führte die Reaction über die Monochlor- und Dichlorverbindung hinaus zum symmetrischen Trichloranilin und entstand zudem gechlortes Phenol und sehr viel theerartige Substanz.

p-Toluidin in 40procentiger Salzsäure, soweit möglich chlorirt, lieferte *m*-Chlor-*p*-toluidin und sehr wahrscheinlich auch *o*-Chlor-*p*-toluidin, wozu noch *m*-Dichlor-*p*-toluidin ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 4 : 3 : 5$) und gechlorte Kresole kommen.

Brom wirkte auf in 97procentiger Schwefelsäure gelöstes Anilin in 10 Tagen und bei öfterem Umschütteln so gut wie nicht ein. Nach viermonatlichem Stehen war nur ganz spärlich symmetrisches Tribromanilin entstanden. (Sulfanilsäurebildung nicht zu constatiren.) Gleichfalls sehr inactiv verhielt sich das Brom zu in concentrirter Schwefelsäure gelöstem Orthotoluidin.

Nach Zusatz von etwas Jod reagirte das Brom mit Anilin, trotz der vielen conc. Schwefelsäure, nicht unbeträchtlich, unter Bildung hauptsächlich von symmetrischem Tribromanilin.

Auf Anilin in 40procentiger und auch in 65procentiger Schwefelsäure wirkte überschüssiges Brom unter massenhaftem Auftreten von symmetrischem Tribromanilin. Gebromtes Phenol entstand nur in der verdünnteren Säure.

Concentrirte Salzsäure gewährt dem Anilin und *p*-Toluidin auffallender Weise so gut als keinen Schutz vor dem Brom.

Das Anilin wurde aus dieser Säure durch überschüssiges Brom sofort als symmetrisches Tribromanilin, das *p*-Toluidin in Form des *m*-Dibrom-*p*-toluidins ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{Br} : \text{Br} = 1 : 2 : 3 : 5$) abgeschieden. Nebenproducte beinahe null.

Es würde Interesse haben, das Verhalten des Broms zu solchen Aminen auch in gesättigter Bromwasserstoffsäure kennen zu lernen.

Aus einer Lösung des Anilinbromhydrats in Bromkaliumlösung fielte überschüssiges Brom augenblicklich weisses, symmetrisches Tribromanilin.

