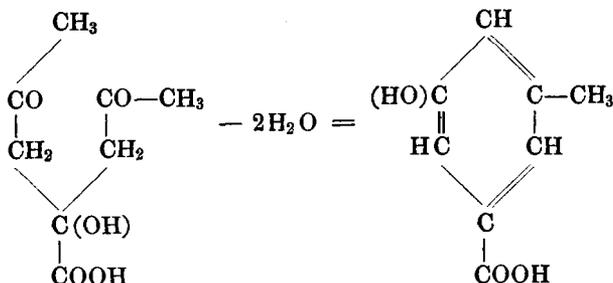


Letztere verliert 2 Moleküle Wasser und schliesst sich ringförmig zu der symmetrischen Methoxybenzoësäure:



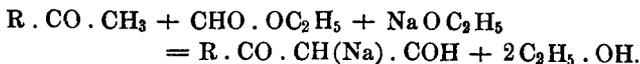
Die symmetrische Oxytoluylsäure ist namentlich deshalb von Interesse, weil sie nach den Untersuchungen von Niementowski und Kostanecki¹⁾ in naher Beziehung zu dem Farbstoff der Cochenille steht; durch Nitrirung wird sie in dieselbe Nitrococussäure verwandelt, welche aus der Cochenille durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht. Ferner haben die eben genannten Chemiker gezeigt, dass die symmetrische Oxytoluylsäure durch Schwefelsäure fast quantitativ in Dimethylanthrarin übergeht, so dass man nun im Stande ist, vom Aceton und Oxaläther aus durch glatt und übersichtlich verlaufende Reactionen bis zu Körpern der Anthracenreihe zu gelangen.

582. L. Claisen und L. Meyerowitz: Ueber einige Ketoaldehyde.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 18. December.)

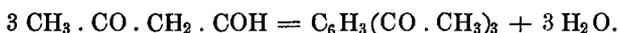
Ketoaldehyde von der allgemeinen Formel $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ können, wie vor einiger Zeit²⁾ mitgetheilt wurde, leicht aus den Methylketonen, $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, erhalten werden, indem man auf letztere bei Gegenwart von Natriumäthylat Ameisenäther einwirken lässt:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 253, 255.

²⁾ Diese Berichte XX, 2191; XXI, 1135, 1144; XXII, 533.

Als Natriumverbindungen sind diese Ketoaldehyde ziemlich beständig, und aus diesen Natriumsalzen können zahlreiche andere, zum Theil schön krystallisirende Verbindungen — Kupfersalze, Pyrazole, Anilide, Benzolazoderivate, Oxime, Isoxazole u. s. w. gewonnen werden, die ebenfalls bezüglich ihrer Beständigkeit wenig zu wünschen übrig lassen. Die freien Ketoaldehyde dagegen sind leicht veränderliche Körper; der anfangs ölförmige Benzoylaldehyd, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COH$, verwandelt sich, wenn man ihn längere Zeit im Exsiccator stehen lässt, in eine zähe firnissartige Masse, und auch der Acetessigaldehyd, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COH$, zeigt nur geringe Beständigkeit¹⁾, indem er schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Zusammentritt dreier Moleküle in symmetrisches Triacetylbenzol übergeht:



Es ist nun leicht ersichtlich, dass eine der Bildung des Triacetylbenzols analoge Condensation nicht mehr eintreten kann bei solchen Ketoaldehyden, in deren Methylengruppe ein Wasserstoffatom durch einen Alkylrest ersetzt ist. Ketoaldehyde von solcher Constitution:

R

, mussten sich voraussichtlich aus den Ketonen, $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$, darstellen lassen, und wir haben daher Diäthylketon, Phenyläthylketon, Phenylpropylketon und Phenyl-

¹⁾ Bezüglich der Isolirung des Acetessigaldehyds hat Hr. Stock einige Versuche ausgeführt, welche insofern von Interesse sind, als sie zeigen, dass die oben erwähnte Condensation zu Triacetylbenzol zwar sehr leicht, aber doch nicht augenblicklich stattfindet. Hr. Stock ging von dem reinen Kupfersalz des Acetessigaldehyds, $(C_4H_5O_2)_2Cu$, aus, welches in Aether suspendirt und unter stetem Umschütteln so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde, bis der Aether die blaue Farbe verloren hatte. Die ätherische Lösung wurde abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt; als der Rückstand dann weiter erhitzt wurde, ging bei etwas über 100° eine farblose Flüssigkeit über, welche einen durchdringenden, zugleich an Acetessigäther und Acetaldehyd erinnernden Geruch besass und sich mit Eisenchlorid tiefdunkelroth färbte; auf Zumischen von Kupferacetat schieden sich bald die charakteristischen blauen Nadeln des Kupferacetessigaldehyds ab. Der ziemlich beträchtliche Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von Triacetylbenzol. Eine wässrige, allerdings auch nicht lange haltbare Lösung des Ketoaldehyds kann auf folgende Weise erhalten werden: Das Kupfersalz wird in einer mässigen Menge Wasser suspendirt, die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure zugefügt und das Ganze mit Wasserdampf destillirt. Der zuerst übergehende Theil des Destillats enthält beträchtliche Mengen Acetessigaldehyd, wovon man sich durch die eben angeführten Reactionen leicht überzeugen kann; lässt man das Destillat einige Stunden stehen, so scheidet sich Triacetylbenzol in hübschen Kryställchen daraus ab.

benzylketon (Desoxybenzoin) der Behandlung mit Ameisenäther unterzogen, um die so resultirenden Ketoaldehyde, $R \cdot CO \cdot CH(R) \cdot COH$, auf ihre grössere Beständigkeit gegenüber den Eingangs erwähnten Verbindungen zu prüfen. Die Untersuchung hat denn in der That gezeigt, dass diese monoalkylirten Ketoaldehyde¹⁾ auch in freiem Zustand beständig und zum Theil sogar ohne tiefer greifende Zersetzung destillirbar sind.

Formyl-Diäthylketon, $C_2H_5 \cdot CO \cdot \overset{CH_3}{CH} \cdot COH$ (Propionylpropionaldehyd). Zur Darstellung dieses Körpers wurden je 10.5 g fein gepulvertes Natriumäthylat mit der zehnfachen Menge trockenen Aethers übergossen und ein Gemenge von 13 g Diäthylketon und 11 g Ameisenäther allmählich und unter guter Abkühlung zugefügt. Nach wenigen Minuten war das Ganze zu einer gelblich-weissen Masse erstarrt, welche noch 12 Stunden stehen gelassen und dann abgesaugt wurde. Das Natriumsalz, ca. 12 g, wurde in Eiswasser gelöst und diese Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei sich der Ketoaldehyd ölförmig abschied.

Nach Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des letzteren unterwarfen wir das rückständige Oel der Destillation im Vacuum und fanden, dass es (unter einem Druck von 45—50 mm) der Hauptmenge nach bei 75—85° überging. Das farblose Destillat erstarrte zu einer grosskrystallinischen Masse, welche rasch abgepresst und analysirt wurde.

| | | |
|---|-------------------------|------------|
| | Ber. für $C_6H_{10}O_2$ | Gefunden |
| C | 63.16 | 62.92 pCt. |
| H | 8.77 | 8.88 „ |

Die Verbindung bildet farblose Krystalle von dicktafeligem Habitus, welche bei etwa 40° schmelzen und einen eigenthümlichen, an Fettaldehyde und Acetessigäther erinnernden Geruch besitzen. Bei längerem Liegen an der Luft zerfliessen sie und nehmen eine röthlichbräunliche Färbung an. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist dieser Ketoaldehyd leicht, auch in Wasser recht merklich löslich. Eisenchlorid bewirkt in seiner alkoholischen Lösung eine prächtige dunkelviolette Färbung, fast von gleicher Intensität wie die einer concentrirten Kaliumpermanganatlösung. In kleineren Mengen kann die Verbindung auch bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt werden, und zwar liegt der Siedepunkt dann bei 164—166°.

¹⁾ Dieser selben Reihe von Ketoaldehyden gehört auch der kürzlich beschriebene Campheraledehyd, $C_8H_{14} \begin{cases} CH-COH \\ | \\ CO \end{cases}$, an (vergl. diese Berichte XXII, 533), welcher, wie Hr. Bishop neuerdings gefunden, selbst unter gewöhnlichem Druck destillirt werden kann; er siedet bei 240—243°.

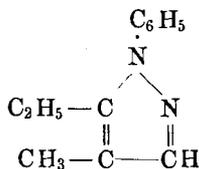
Mit Ammoniak verbindet sich der Ketoaldehyd zu einem Salz, $C_6H_9O_2(NH_4)$, welches sich in weissen Krystallen abscheidet, wenn man trockenes Ammoniakgas in die ätherische Lösung einleitet. Dieses Salz ist indessen wenig beständig, zerfliesst rasch an der Luft und muss daher gleich nach der Darstellung analysirt werden.

| | |
|------------------------------------|------------|
| Ber. für $C_6H_{10}O_2 \cdot NH_3$ | Gefunden |
| N 10.69 | 10.44 pCt. |

Die Kupferverbindung, $(C_6H_9O_2)_2Cu$, scheidet sich auf Zuzügen von wässrigem Kupferacetat zu einer alkoholischen Lösung des Ketoaldehyds als graugrüner Niederschlag ab. In Alkohol und in warmem Benzol ist sie leicht und mit dunkelgrüner Farbe löslich; aus der Benzollösung wird sie durch Ligroin in glänzenden, graugrünen Nadeln gefällt. Sie schmilzt bei $167-168^\circ$.

| | |
|------------------------------|---------------|
| Ber. für $C_{12}H_{18}O_4Cu$ | Gefunden |
| C 49.83 | 49.70 — pCt. |
| H 6.23 | 6.26 — » |
| Cu 21.80 | 21.78 21.99 » |

Phenylhydrazin führt den Ketoaldehyd in das entsprechende Pyrazol, $C_{12}H_{14}N_2$, über, welchem wahrscheinlich folgende Constitution:



zukommt; dasselbe ist isomer mit dem Phenylpropylpyrazol, dessen Synthese aus Methylpropylketon, Ameisenäther und Phenylhydrazin schon früher beschrieben wurde ¹⁾. Das Methyläthylphenylpyrazol ist eine farblose Flüssigkeit von chinolinartigem Geruche, welche bei $282-284^\circ$ siedet und deren specifisches Gewicht bei 15° 1.0476 beträgt:

| | |
|----------------------------|------------|
| Ber. für $C_{12}H_{14}N_2$ | Gefunden |
| C 77.42 | 77.28 pCt. |
| H 7.53 | 7.76 » |
| N 15.05 | 15.11 » |



Formyl-Aethylphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot COH$ (Benzoylpropionaldehyd). — Zur Darstellung dieser dem Benzoyl-aceton isomeren Verbindung gingen wir von reinem, nach der Friedel-Crafts'schen Reaction aus Benzol und Propionylchlorid bereitetem

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1148.

Phenyläthylketon aus, welches derselben Behandlung mit Ameisenäther und Natriumäthylat unterzogen wurde wie das Diäthylketon. Da indess das Natriumsalz sich schlecht absaugen liess, wurde die Reactionsmasse ohne Weiteres mit Eiswasser versetzt und nach Auflösung des Natriumsalzes von dem aufschwimmenden Aether getrennt. Die alkalische Lösung gab auf Ansäuern mit Salzsäure einen anfangs öligen, aber rasch erstarrenden Niederschlag, dessen Menge etwa halb so viel betrug als die des angewandten Ketons. Die nicht angegriffene Hälfte des letzteren fand sich in der abgehobenen Aetherschicht vor, wurde daraus durch Rectificiren wiedergewonnen und einer erneuten Behandlung mit Natriumäthylat und Ameisenäther unterzogen. Auf diese Weise konnten aus 54 g Aethylphenylketon 51 g des Formyl-derivates erhalten werden. Aus dieser Beobachtung scheint also hervorzugehen, dass man besser thut, zur Darstellung dieser Ketoaldehyde von vornherein etwas mehr als die berechnete Menge Natriumäthylat (etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Moleküle auf 1 Molekül Keton) anzuwenden; noch einfacher und zweckmässiger dürfte vielleicht die Anwendung von metallischem Natrium sein.

Um die Verbindung rein zu erhalten, wurde sie aus ziemlich verdünntem Alkohol in der Wärme umkrystallisirt und so in feinen, weissen Nadeln erhalten, welche bei $118-119^{\circ}$ schmelzen und bei der Analyse folgende, mit der erwarteten Formel $C_{10}H_{10}O_2$ übereinstimmende Zahlen ergaben:

| | |
|----------------------------|------------|
| Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$ | Gefunden |
| C 74.08 | 73.76 pCt. |
| H 6.17 | 6.51 » |

Der Benzoylpropionaldehyd ist in Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Essigäther leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff etwas schwerer, in Ligroïn sehr schwer löslich. Von heissem Wasser wird er ziemlich reichlich gelöst; die erkaltende Lösung färbt sich zunächst milchig und scheidet dann den Ketoaldehyd in reinweissen Nadelchen ab. Mit Eisenchlorid giebt er in alkoholischer Lösung eine dunkelviolette Färbung ¹⁾, mit Kupferacetat ein olivengrünes, krystallinisches Kupfersalz. In Alkalien wie auch in Alkalicarbonaten ²⁾ ist er leicht

¹⁾ Die Ketoaldehyde, $R.CO.CH_2.CO.H$, geben mit Eisenchlorid eine stark gelbstichige Rothfärbung; durch Eintritt einer Alkylgruppe ändert sich die Färbung ins Violette bis Blauviolette. Aehnliche Unterschiede zeigen sich zwischen dem Acetessigäther und den monoalkylirten Acetessigäthern, welche letztere nach Geuther durch Eisenchlorid violettblau gefärbt werden.

²⁾ Michael (Journ. f. prakt. Chem. 37, 477) hat vor einiger Zeit den Satz aufgestellt: »Ein Körper, welcher Methin mit drei Säureradicalen verbunden enthält, löst sich in Lösungen von Natrium- oder Kaliumcarbonaten, im Gegensatz zu Körpern, welche Methylen mit zwei Säureradicalen enthalten

und ohne Zersetzung löslich und wird auch durch sehr lange andauerndes Einleiten von Kohlensäure nur zum kleinsten Theil wieder abgeschieden.

Mit Anilin verbindet sich dieser Ketoaldehyd zu einem Anilid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$, zu dessen Darstellung man ein äquimoleculares Gemenge beider Körper im Oelbade auf 150° erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen. Löst man nach dem Erkalten in Alkohol und giesst in Wasser, so scheidet sich in nahezu quantitativer Menge das Anilid aus und kann durch Wiederauflösen in Aether und Wiederausfällen mit Ligroin rein erhalten werden. Es krystallisirt in Nadeln, welche bei 132° schmelzen und abweichend von dem gelben Anilid des Benzoylaldehyds nicht gefärbt sind. Die Analyse des Anilids ergab folgende Zahlen:

| | Ber. für $C_{16}H_{15}ON$ | Gefunden |
|---|---------------------------|------------|
| C | 81.01 | 80.97 pCt. |
| H | 6.33 | 6.58 » |
| N | 5.91 | 6.13 » |

Formyl-Propylphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot \overset{C_2H_5}{CH} \cdot COH$ (Benzoylbutyraldehyd). — Die Darstellung aus Phenylpropylketon und Ameisenäther geschah ganz wie im vorigen Falle; durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol erhielten wir den Körper in weissen Blättchen, welche bei $86-87^{\circ}$ schmolzen und gegen Eisenchlorid, Kupferacetat, Alkalien und Alkalicarbonate dasselbe Verhalten zeigten wie das vorher beschriebene niedere Homologe.

| | Ber. für $C_{11}H_{13}O_2$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 75.00 | 74.97 pCt. |
| H | 6.82 | 6.91 » |

Das Anilid, $(C_{11}H_{12}O):N \cdot C_6H_5$, bildet weisse, bei 120° schmelzende Nadeln, welche sich bei längerem Aufbewahren unter Gelbfärbung zersetzen.

| | Ber. für $C_{17}H_{17}ON$ | Gefunden |
|---|---------------------------|-----------|
| N | 5.58 | 5.66 pCt. |

Formyl-Desoxybenzoïn, $C_6H_5 \cdot CO \cdot \overset{C_6H_5}{CH} \cdot COH$ (Benzoyl-Phenyllessigaldehyd). — Gelblich weisse, bei 110° schmelzende Kryställchen, leicht löslich in Alkalien, beträchtlich löslich auch in

und von solchen Lösungen nicht aufgenommen werden«. Die Leichtlöslichkeit der Ketoaldehyde in Alkalicarbonaten zeigt, dass dieser Satz in seiner Allgemeinheit nicht richtig ist; übrigens wird auch der Acetonoxaläther, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, schon von ganz verdünnter Sodalösung leicht und ohne Zersetzung gelöst.

Alkalicarbonaten; wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt und giebt mit Kupferacetat ein hellgrünes Kupfersalz. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

| | Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 80.36 | 80.36 pCt. |
| H | 5.36 | 5.77 » |

Die vorhergehenden Beispiele genügen wohl, um zu zeigen, dass Ketone mit primären Radicalen $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ sich mit Ameisenäther leicht und glatt zu Ketoaldehyden verbinden. Um zu sehen, ob Ketone mit secundären Radicalen $R \cdot CO \cdot CH \begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix}$ sich ebenso verhalten, haben wir die Untersuchung noch auf das Phenylisopropylketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ ausgedehnt, welches wir uns durch Destillation von benzoësaurem und isobuttersaurem Kalk darstellten. Die Reinigung des auf diese Weise bereiteten Ketons gelang übrigens viel weniger gut als bei den nach der Friedel-Crafts'schen Reaction dargestellten Ketonen, und es bedurfte vielmaligen Rectificirens, um ein auch nur annähernd constant (bei $210-218^0$) siedendes Product abzuscheiden. Als wir dieses nun in der mehrfach beschriebenen Weise mit Ameisenäther und Natriumäthylat behandelten, liess die eintretende Gelbfärbung und Abscheidung einer allerdings nicht beträchtlichen Menge von Natriumsalz sofort erkennen, dass — gegen unser Erwarten — eine Condensation eingetreten war. Das Natriumsalz wurde durch Zufügen von Eiswasser in Lösung gebracht, von dem aufschwimmenden Aether getrennt und angesäuert, wobei sich ein Oel abschied, welches bald zu kleinen Prismen erstarrte. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmolz dieses Product bei 118^0 ; seine Analyse führte zur Formel $C_{10}H_{10}O_2$, wonach der Körper nichts anderes war als das schon beschriebene Formyl-Phenyläthylketon:

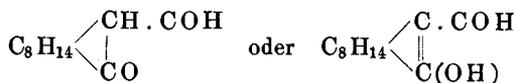
| | Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 74.08 | 73.90 pCt. |
| H | 6.17 | 6.56 » |

Die Menge dieses Ketoaldehyds war allerdings nicht beträchtlich, höchstens ein Fünftel von der des angewandten Phenylisopropylketons; die Hauptmenge des letzteren fand sich unverändert in der von der alkalischen Lösung getrennten ätherischen Schicht vor und konnte durch Destillation daraus wiedergewonnen werden. Das Keton zeigte nun viel constanteren Siedepunkt als vorhin, und als es auf's Neue mit Natriumäthylat und Ameisenäther behandelt wurde, fand nicht die mindeste Einwirkung mehr statt; alles angewandte Keton wurde unverändert zurückgewonnen.

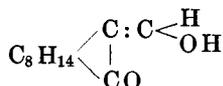
Auf reines Phenylisopropylketon wirkt also Ameisenäther nicht ein, und der bei der ersten Behandlung entstandene Ketoaldehyd kann sich nur aus beigemengtem Phenyläthylketon gebildet haben. Letzteres könnte durch eine Verunreinigung des isobuttersauren Kalks mit propionsaurem Kalk entstanden sein, was wir aber bei der Herkunft des Präparats (aus der Kahlbaum'schen Fabrik) und der Leichtigkeit, womit sich dieses Kalksalz rein erhalten lässt, nicht für wahrscheinlich halten. Eher möchten wir glauben, dass bei der Destillation der gemischten Kalksalze in Folge der hohen Temperatur eine partielle Abspaltung von Methylgruppen stattfindet, wie ja auch buttersaurer Kalk für sich destillirt neben Dipropylketon kleinere Mengen von Aethylpropyl- und selbst Methylpropylketon liefert. Für die Darstellung reiner Ketone der aromatischen Reihe dürfte also die Friedel-Crafts'sche Reaction der Kalksalzdestillation bei weitem vorzuziehen sein. — Wie übrigens die Behandlung des Phenylisopropylketons mit Ameisenäther und Natriumäthylat uns in den Stand setzte, eine Verunreinigung dieses Ketons mit einem niederen Homologen mit Sicherheit nachzuweisen, so wird sich diese Reaction zweifellos auch zur Diagnose von Ketonen von unbekannter Constitution benutzen lassen, d. h. zum Nachweis, ob in dem betreffenden Keton die Carbonylgruppe mit primären oder andererseits secundären resp. tertiären Radicalen verbunden ist. Ueber die Anwendung dieser Methode zum Nachweis der Gruppe $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ im Campher ist schon früher berichtet worden.

Nachschrift.

Nach einigen inzwischen von Hrn. Bishop ausgeführten Versuchen scheint es, dass der sogenannte Campheraledehyd keine der früher aufgestellten Formeln



besitzt, dass seine Constitution vielmehr durch die Formel



auszudrücken ist. Derselbe wäre dann also kein Aldehyd im eigentlichen Sinne, er enthielte nicht die einwerthige Formylgruppe (CHO)', sondern die zweiwerthige Oxymethylengruppe (CH.OH)'' Wenn sich dies bestätigt, würden wohl auch die Formeln obiger Keto-

aldehyde $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COH}$ in $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C} \begin{cases} \text{H} \\ \text{OH} \end{cases}$ abzuändern sein.

Es würde sich dann mit der Ameisensäure ähnlich verhalten wie mit der salpetrigen Säure, welche einerseits als einwerthige Nitrosogruppe (NO)', andererseits als zweiwerthige Oximidogruppe (N.OH)'' in andere Verbindungen eintreten kann. Es sollen diese Untersuchungen auch auf andere Formylverbindungen, namentlich Salicylaldehyd und Formanilid, ausgedehnt werden; manches im Verhalten des letzteren Körpers scheint besser mit der Formel $C_6H_5 \cdot N : C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix}$ wie mit der sonst gebräuchlichen Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot COH$ übereinzustimmen.

583. M. Schöpff: Ueber den Ersatz des Halogenatoms im Benzolkern durch den Anilinrest.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. December vom Verfasser.)

Die Fähigkeit, das Halogenatom des Benzolkernes durch andere Gruppen zu ersetzen, ist gebunden an das Vorhandensein von Nitrogruppen, deren Anzahl und Stellung gegenüber dem Halogen für die Beweglichkeit des letzteren von Bedeutung ist. Bei Gegenwart nur einer Nitrogruppe neben dem Halogen erfolgt der Austausch des letzteren gegen den Anilinrest nur dann, wenn die Nitrogruppe in der Orthostellung sich befindet, während dieselbe in der Parastellung zum Halogen einen Austausch des letzteren durch die Anilidogruppe nicht herbeizuführen vermag, wie ich früher gezeigt habe¹⁾. Die Metanitrohalogenbenzole reagiren auch nicht mit alkoholischer Kalilauge oder Ammoniak, noch viel weniger mit Anilin. Ist dagegen gleichzeitig eine zweite Nitrogruppe vorhanden wie im Clemm'schen Dinitrochlorbenzol (Cl:NO₂:NO₂ = 1:2:4), so erfolgt ein Ersatz des Halogens mit grosser Leichtigkeit durch den Anilinrest. Die Reactionsfähigkeit wird noch gesteigert durch das Hinzutreten einer dritten Nitrogruppe, wie im Pikrylchlorid (Cl:NO₂:NO₂:NO₂ = 1:2:4:6). Durch Anhäufung der Nitrogruppen wird also die Beweglichkeit des Halogens erhöht, vorausgesetzt, dass sie in der *o*- oder *p*-Stellung zu letzterem stehen. Es war nun nicht unwahrscheinlich, dass durch theilweise Ersetzung der Nitrogruppen durch eine andere Atomgruppe mit negativem Charakter, z. B. die Carboxylgruppe, eine

¹⁾ Diese Berichte XXII, 903.