

Über den Austausch von Brom gegen Chlor in aromatischen Verbindungen

von

Dr. Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1897.)

Die Ersetzung eines Halogens durch ein anderes in Körpern der Fettreihe ist bekanntlich in vielen Fällen leicht durchführbar.¹ Dagegen gilt das in den Kern einer aromatischen Verbindung eingetretene Halogen als einem Austausch gegen andere Halogene fast unzugänglich.² Diese Anschauung gründet sich wesentlich darauf, dass eine Reihe von Versuchen, das Halogen in substituirten aromatischen Kohlenwasserstoffen nach den in der Fettreihe erprobten Methoden auszutauschen, vergeblich gewesen ist. Beispielsweise setzen sich (von der Reduction abgesehen) Chlorbenzol und Hexachlorbenzol nicht mit Jodwasserstoff um,³ ebensowenig Chlorbenzol und *p*-Dichlorbenzol mit Jodcalcium⁴ und Hexachlorbenzol mit Jodaluminium.⁵ Im Anschlusse daran sei das negative Ergebniss

¹ Siehe z. B. das Verzeichniss der älteren Literatur bei Brix (Liebig's Ann. 225, 166 [1884]. Ausser den dort berücksichtigten Fällen, in denen der Austausch durch Halogenmetalle bewirkt wurde, kommt noch der Austausch mittelst freier Halogene (Dumas und Stas, Ann. der Chemie und Pharm. 35, 162 [1840] u. A.) oder Halogenwasserstoffsäuren (Lieben, Jahresber. f. Chemie für 1868, 293, u. A.) in Betracht. Siehe auch Seelig, Organische Reactionen und Reagentien, Stuttgart, 1892, S. 50 ff.

² Siehe z. B. Seelig, Org. Reactionen und Reagentien, S. 53.

³ Lieben, Jahresber. f. Chemie für 1868, 293.

⁴ Spindler, Liebig's Ann. 231, 275 [1885].

⁵ Gustavson, Ber. d. deutschen chem. Ges. 9, 1607 [1876].

erwähnt, welches Benedikt und v. Schmidt¹ bei der Einwirkung von Jodkalium auf Tribromphenol erhalten haben.

In der That ist aber der Gegensatz zwischen den Körpern der Fettreihe und der aromatischen Reihe bezüglich der Austauschbarkeit der Halogene keineswegs so scharf, als man vielfach annimmt.

Einerseits gibt es Fettkörper, bei denen der Austausch von Halogen ungewöhnlich schwierig ist; z. B. hat Gustavson² zwischen Perchloräthylen und Aluminiumjodid keine Einwirkung beobachtet. Ferner hat Spindler³ gezeigt, dass Jodcalcium, welches sonst zum Austausch von Chlor gegen Jod recht geeignet ist, auf *s*-Tetrachloräthan und Pentachloräthan nur sehr unvollständig, auf Perchloräthan gar nicht einwirkt. Andererseits sind bereits einige Fälle bekannt, in denen das in den Kern aromatischer Verbindungen eingetretene Halogen sich als austauschbar erwies.

Mehrmals ist bereits der Ersatz von Brom durch Chlor bei der Einwirkung von freiem Chlor beobachtet worden. So haben Benedikt und v. Schmidt⁴ Tribromphenol in Trichlorphenol umgewandelt. Srpek⁵ hat bei der Einwirkung von Chlor auf *p*-Bromtoluol unreines *p*-Brombenzylbromid erhalten, was nur durch den Austritt von Brom aus einem Theile des Bromtoluols erklärt werden kann. *p*-Chlorbenzylchlorid konnte zwar nicht isolirt werden, aber die Analysen mehrerer Fractionen zeigten, dass Chlor und Brom sowohl im Kern, als auch in der Seitenkette als Substituenten vorhanden waren. Vor Kurzem haben Kastle und Beatty⁶ mitgetheilt, dass im Lichte durch Chlor Brom aus dem *p*-Dibrombenzol verdrängt wird. Unter Anwendung von nascirendem Chlor (aus Benzoldichlorsulfonamid) konnten sie ebenfalls die Verdrängung von Brom durch Chlor im *p*-Dibrombenzol, ferner die Verdrängung von Jod durch Chlor in der *p*-Jodbenzoësäure und im *p*-Jodsulfid beobachten.

¹ Monatshefte für Chemie, 4, 605 [1883].

² Ber. d. deutschen chem. Ges. 9, 1607 [1876].

³ Liebig's Ann. 231, 268—269 [1885].

⁴ Monatshefte für Chemie, 4, 604 [1883].

⁵ Monatshefte für Chemie, 11, 431 [1890].

⁶ Chem. Centralblatt, 1897, I., 578.

Ferner findet, wie es scheint, Austausch von Brom gegen Chlor im aromatischen Kern statt bei der Zersetzung von bromirten Benzoldiazochloriden. Eine vielleicht hiehergehörige Beobachtung hat Silberstein¹ bei der Darstellung des Tribrombenzoldiazochlorids gemacht; doch kann bei seinen Versuchen auch die Wirkung von freiem Chlor und von Salzsäure in Betracht kommen. In einer nach Abschluss meiner Versuche erschienenen Mittheilung von Hantzsch² wird ebenfalls eine Veröffentlichung über die Atomwanderung zwischen Chlor und Brom im Tribrombenzoldiazochlorid angekündigt.

Der Austausch von Brom gegen Jod im Kern aromatischer Verbindungen ist von Benedikt und v. Schmidt³ beobachtet worden, welche mit Hilfe des auch bei Fettkörpern in gleichem Sinne wirkenden Jodkaliums Tribromphloroglucin in Bromdijodphloroglucin überführen konnten.

Endlich mögen noch die zwar nicht einen Halogenaustausch betreffenden, aber doch damit vergleichbaren Versuche von Lobry de Bruyn und van Leent⁴ erwähnt werden, welche ergaben, dass concentrirte Salzsäure bei 200—300° in aromatischen Nitrokörpern die Nitrogruppe durch Chlor zu ersetzen vermag.

Ein Austausch von Brom gegen Chlor im Kern aromatischer Verbindungen durch Salzsäure ist meines Wissens bisher nicht beobachtet worden. Im Folgenden sollen diesbezügliche Wahrnehmungen mitgetheilt werden, deren Ausgangspunkt eine Darstellung von *s*-Tribrombenzoësäure aus *s*-Tribromanilin bildet.

Wie ich bereits vor Kurzem⁵ mitgetheilt habe, erhält man hiebei in nicht unerheblicher Menge *s*-Trichloranilin als Nebenproduct. Ich habe in der erwähnten Veröffentlichung schon hervorgehoben, dass dieses Nebenproduct der Einwirkung von Kupferchlorür oder wahrscheinlicher von Salzsäure auf Tribromanilin seine Entstehung verdanken muss, und bin nun-

¹ Journal f. prakt. Chemie [2] 27, 114 [1883].

² Ber. d. deutschen chem. Ges. 30, 1157 [1897].

³ Monatshefte für Chemie, 4, 605 [1883].

⁴ Ber. d. deutschen chem. Ges. 29, Rf. 594 [1896].

⁵ Monatshefte für Chemie, 18, 217 [1897].

mehr in der Lage zu zeigen, dass es die Salzsäure ist, welche *s*-Tribromanilin in *s*-Trichloranilin verwandelt.

Einwirkung von Salzsäure auf *s*-Tribromanilin.

3 g *s*-Tribromanilin vom Schmelzpunkt 120—121° wurden mit 20 *cm*³ Salzsäure vom spec. Gewicht 1·187 zwölf Stunden auf 200—240° erhitzt; auf ein Molekül Tribromanilin kamen 26·6 Moleküle Chlorwasserstoff. Der aus einer Krystallisation und einer gelben Lösung bestehende Röhreninhalt wurde in viel Wasser eingetragen und nach einigen Stunden filtrirt. Das Ungelöste (1·29 g) schmolz bei 67—70°. Aus dem Filtrate wurden durch Übersättigen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Äther noch 0·19 g Substanz von niedrigerem Schmelzpunkt (50—56° und 44—48°) gewonnen. Zusammen wurden also 1·48 g organische Substanzen erhalten; aus 3 g Tribromanilin hätten 1·78 g Trichloranilin entstehen können. Daneben hatte sich Bromwasserstoff gebildet; denn die ausgeätherte wässrige Lösung gab nach dem Ansäuern mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff eine starke Bromreaction. Ich habe mich überzeugt, dass *s*-Tribromanilin mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff keine Bromreaction gibt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren der erhaltenen organischen Substanzen aus Alkohol (wobei etwas dunkles Harz ungelöst blieb), fractionirte Fällung der Mutterlaugen mit Wasser und Ausäthern der mit viel Wasser versetzten Lösungen konnten 0·32 g vom Schmelzpunkt 76—77° und 0·46 g vom Schmelzpunkt 72—74¹/₂° erhalten werden, welche nicht ganz reines *s*-Trichloranilin waren. Ausserdem wurden erhalten 0·30 g Fractionen mit Schmelzpunkten zwischen 60° und 67°, 0·06 g vom Schmelzpunkt 48—54° und 0·03 g dunkle Harze.

Die Fraction 76—77° wurde, da sie grauviolett gefärbt war, im Vacuum destillirt. Der Schmelzpunkt des farblosen Destillates lag bei 76—78°. Die Halogenbestimmung ergab:

0·1517 g lufttrockene Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·3292 g bei 100° getrocknetes Halogensilber. 0·3266 g davon wogen nach dem Erhitzen zum beginnenden Schmelzen 0·3260 g, nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0·3231 g. Die ganze angewendete Substanz hätte daher 0·3286 g Halogensilber und daraus 0·3257 g Chlorsilber geliefert.

Daraus berechnen¹ sich $51 \cdot 59\%$ Cl und $3 \cdot 43\%$ Br, entsprechend der Formel $C_6H_4NCl_{2 \cdot 915}Br_{0 \cdot 085}$, welche $51 \cdot 60\%$ Cl und $3 \cdot 40\%$ Br verlangt. Der Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen. Die Substanz darf also als *s*-Trichloranilin angesprochen werden, welches noch mit etwa 2·8 Molecularprocenten Tribromanilin verunreinigt war.

Die Fraction vom Schmelzpunkt $72\text{—}74\frac{1}{2}^\circ$ gab die Reactionen des *s*-Trichloranilins. Sie löste sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure und die Lösung wurde durch wenig Salpetersäure violett, durch nachfolgenden Wasserzusatz gelbroth; die feste Substanz färbte sich mit Natriumhypochloritlösung roth.

Die unter 67° schmelzenden Fractionen (0·36 g) waren wahrscheinlich Gemische von Trichlor- und Tribromanilin. Jedenfalls enthielten sie keine erhebliche Menge stickstofffreier Substanz. Denn sie wurden aus benzolischer Lösung durch Chlorwasserstoffgas fast vollständig ausgefällt. In der Fällung, welche bei $57\text{—}66^\circ$ schmolz, wurde Brom qualitativ nachgewiesen. Im Benzol blieben nur 0·02 g gelöst, welche bei 50° bis 55° schmolzen und sich bei der qualitativen Prüfung als stickstoffhaltig erwiesen.

Somit wird das *s*-Tribromanilin durch Salzsäure unter den angewendeten Bedingungen überwiegend in *s*-Trichloranilin verwandelt. Die Reaction bleibt unvollständig, weil der bei der Reaction entstehende Bromwasserstoff die entgegengesetzte Reaction (Ersatz von Chlor durch Brom) bewirkt, wie im Folgenden gezeigt werden wird. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die annähernd vollständige Umwandlung gebromter Aniline in gechlorte durch wiederholtes Erhitzen mit frischer Salzsäure im Einschmelzrohre ausführbar sein wird.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf *s*-Trichloranilin.

0·55 g *s*-Trichloranilin wurden mit 10 *cm*³ Bromwasserstoffsäure vom spec. Gewicht $1 \cdot 45 \frac{9}{4}$ Stunden auf $190\text{—}220^\circ$ erhitzt. Auf ein Molekül Trichloranilin kamen 29·1 Moleküle

¹ Atomgewichte nach Clarke (Zeitschr. f. physik. Chemie, 21, 181) [1896].

Bromwasserstoff. Der Röhreninhalt (gelbe Flüssigkeit, weisse Krystallisation und etwas Harz) wurde in Wasser eingetragen und nach zwei Stunden filtrirt. Aus dem Filtrate konnte durch Ausäthern der ammoniakalisch gemachten Lösung eine geringe Menge eines allmählig krystallisirenden Öles gewonnen werden, welches nicht weiter untersucht wurde.

Das Ungelöste, welches bei 59—63° schmolz, wog 0·69 g. Die Gewichtszunahme zeigte schon, dass Ersatz von Chlor durch Brom stattgefunden hatte. Bei vollständiger Überführung in Tribromanilin hätten 0·92 g erhalten werden können. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde eine Fraction vom Schmelzpunkt 75—76° (0·34 g) erhalten. Die Mutterlauge gab durch Fällung mit Wasser Fractionen vom Schmelzpunkt 64—65°, 51—57° und 64—69° (Gewicht zusammen 0·24 g). Da sonach bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge die Abscheidung annähernd reiner Verbindungen nicht zu erhoffen war, wurden Halogenbestimmungen ausgeführt.

Die Fraction 75—76°, welche bei der qualitativen Prüfung eine starke Stickstoffreaction gab, lieferte folgende Zahlen:

0·2519 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·4876 g bei 100° getrocknetes Halogensilber. 0·4828 g davon wogen nach dem Erhitzen zum Schmelzen 0·4823 g und nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0·4100 g. Die ganze angewendete Substanz hätte daher 0·4871 g Halogensilber und daraus 0·4141 g Chlorsilber geliefert.

Daraus berechnen sich 17·58% Cl und 52·06% Br, genau entsprechend der Formel $C_6H_3 \cdot 609 NCl_{1 \cdot 466} Br_{1 \cdot 925}$. Die Zahlen zeigen, dass nicht bloss Ersatz von Chlor durch Brom, sondern auch Substitution von Wasserstoff durch Brom stattgefunden hat. Letztere Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass sich aus dem Bromwasserstoff und dem Sauerstoff der in dem Einschmelzrohr enthaltenen Luft freies Brom gebildet hat; dass diese Reaction bei höherer Temperatur (500°) leicht vor sich geht, hat Berthelot¹ nachgewiesen. Es ergibt sich daraus, dass es möglich sein muss, bei Anwendung höherer Temperaturen und Drucke mehr als drei Atome Brom direct in das Anilinmolekül einzuführen. Eine Zerlegung des Restes der

¹ Jahresber. für Chemie für 1878, 111.

Fraction 75—76° in ihre Bestandtheile durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser wurde vergeblich versucht.

Die Fractionen 64—65°, 51—57° und 64—69° wurden vereinigt und analysirt.

0·2389 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·4639 g bei 100° getrocknetes Halogensilber. 0·4586 g davon wogen nach dem Erhitzen zum Schmelzen 0·4583 g und nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0·4056 g. Die ganze angewendete Substanz hätte daher 0·4637 g Halogensilber und daraus 0·4103 g Chlorsilber geliefert.

Daraus berechnen sich 24·67% Cl und 40·15% Br, entsprechend der Formel $C_6H_3 \cdot 932 NCl_{1 \cdot 782} Br_{1 \cdot 286}$. Die niedriger schmelzenden und leichter löslichen Fractionen sind daher, wie zu erwarten, bromärmer als die erste Fraction. Ebenso ist der Gehalt an Tetrasubstitutionsproducten des Anilins gering. Immerhin würde aber die Annahme, dass nur ein Gemisch von Trisubstitutionsproducten vorliege, Werthe für die Halogene fordern, deren Abweichungen von den gefundenen Zahlen die wahrscheinlichen Versuchsfehler übersteigen würden.

Es ergibt sich also, dass Bromwasserstoff im *s*-Trichloranilin in erheblichem Masse Chlor durch Brom ersetzt und dass ausserdem in Folge einer Nebenreaction ein Theil der Triderivate in höher substituirte Aniline übergeht. Ob der Austausch des Halogens stufenweise (unter Bildung von Chlorbromanilinen) vor sich geht, lässt sich aus dem Versuch nicht entscheiden.

Allgemeine Ergebnisse betreffend den Halogenaustausch.

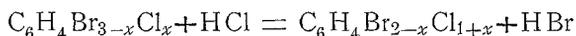
Wie sich aus dem Vorhergegangenen ergibt, ist der Halogenaustausch substituirtter Aniline mittelst Halogenwasserstoffsäuren eine reciproke Reaction, d. h. die Umsetzungsproducte wirken unter Bildung derjenigen Körper aufeinander ein, aus welchen sie entstanden sind. Das Gleiche hat bereits Wildermann¹ für den Halogenaustausch zwischen den Halogenverbindungen der Metalle und halogensubstituirtten Fettkohlenwasserstoffen insoferne gezeigt, als er nachwies, dass

¹ Zeitschr. für physik. Chemie 9, 12 [1892].

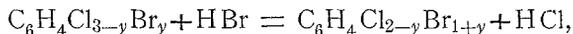
auch der nach früheren Beobachtungen nicht zu erwartende Austausch (z. B. zwischen Bromäthyl und Jodsilber) in geringem Masse eintritt. Ein Par zusammengehöriger reciproker Reactionen hat er allerdings nicht realisiert.

Die Geschwindigkeitsconstanten der beiden entgegengesetzten Reactionen bei der angewendeten Temperatur sind jedenfalls nicht so weit voneinander verschieden, als es vielfach beim Halogenaustausch in der Fettreihe der Fall ist. Unter Zugrundelegung einiger wahrscheinlicher, wenn auch theilweise wohl nicht strenge zutreffender Annahmen lässt sich die Größenordnung des Quotienten der beiden Geschwindigkeitsconstanten (Gleichgewichtsconstante) schätzen.

Es sei k_1 die Geschwindigkeitsconstante der Reaction



und k_2 die Constante der Reaction



wo x und y ganze Zahlen (0, 1 oder 2) bedeuten. Vorausgesetzt wird, dass die Reactionen als bimoleculare verlaufen, dass die Geschwindigkeit des Austausches nicht von x , beziehungsweise y abhängt, d. h. davon unabhängig ist, ob in dem reagirenden Molekül des substituirten Anilins der Austausch bereits theilweise erfolgt ist oder nicht, und dass bei der Temperatur der Reaction völlige Lösung stattfand. Ferner nehme ich an, dass bei dem Versuch mit Tribromanilin und Salzsäure 60%, bei dem Versuch mit Trichloranilin und Bromwasserstoff 50% der Halogenatome der substituirten Aniline ausgetauscht wurden, welche Annahmen jedenfalls zu niedrig sind. Berechnet man nunmehr aus beiden Versuchen das (für die Temperatur von ungefähr 200° geltende) Verhältniss $\frac{k_1}{k_2}$ so, als wenn bei ihnen schon der Gleichgewichtszustand erreicht worden wäre, und unter Vernachlässigung der beim zweiten Versuche beobachteten Nebenreaction, so erhält man eine untere und eine obere Grenze für dieses Verhältniss, und zwar $\frac{1}{9}$ und 18. Ein Reactionsverlauf, wie er bei Fettkörpern häufig vorkommt, derart,

dass die eine Reaction bei Anwendung eines Überschusses des anorganischen Reagens nahezu vollständig, die reciproke ebenfalls bei Anwendung eines Überschusses des anorganischen Reagens nur in sehr geringem Masse eintritt, würde sehr hohe Werthe des Verhältnisses $\frac{k_1}{k_2}$ bedingen.

Um dies anschaulich zu machen, will ich anführen, dass für $\frac{k_1}{k_2} = 1000$ der Grenzwert des Halogenaustausches unter den obigen Voraussetzungen bei meinem Versuch mit Tribromanilin und Salzsäure allerdings nahezu 100%, bei dem Versuch mit Trichloranilin und Bromwasserstoff aber noch immer über 9% sein würde. Einen derartigen hohen Werth muss beispielsweise das Verhältniss zwischen den Geschwindigkeitsconstanten der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Äthylchlorid und der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Äthyljodid haben. Denn Lieben¹ hat gezeigt, dass erstere Reaction glatt geht, während letztere nur in sehr geringem Masse eintritt. Da in allen untersuchten Fällen der Austausch zwischen Brom und Chlor ähnlich verläuft, wie der Austausch zwischen Jod und Chlor, darf man annehmen, dass das Verhältniss der Geschwindigkeitsconstanten für die Reactionen zwischen Äthylchlorid und Bromwasserstoff einerseits, Äthylbromid und Chlorwasserstoff andererseits ein ähnliches ist. Es ergibt sich also ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Verhalten der halogensubstituirten Äthane und Aniline gegen Halogenwasserstoffsäuren. Bei den Äthanen überwiegt entschieden jene Reaction, welche zur Bildung von Chlorwasserstoff und jod- oder bromsubstituirten Äthanen führt; bei den Anilinen ist das nicht der Fall; im Gegentheil, die Versuche deuten eher darauf hin, dass jene Reaction, welche zur Bildung von Bromwasserstoff und Chlorsubstitutionsproducten führt, eine etwas grössere Geschwindigkeitsconstante besitzt, als die entgegengesetzte. Dieses Resultat ist unabhängig von der Mehrzahl der früher benutzten willkürlichen Annahmen, welche zwar auf die angegebenen Zahlenwerthe des Verhältnisses $\frac{k_1}{k_2}$, nicht aber auf die That-

¹ Jahresber. für Chemie für 1868, 293.

sache der Verschiedenheit der Grössenordnung bei den besprochenen Classen von Reactionen Einfluss haben; nur die unwahrscheinliche Annahme einer quadrimolecularen Reaction beim Halogenaustausch trisubstituierter Aniline würde das Resultat unsicher machen.

Aus dem Besprochenen folgt ferner, dass die Gesetzmässigkeiten, welche nach Köhnlein¹ den Austausch von Halogen zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen beherrschen, einer viel weitergehenden Einschränkung bedürfen, als jene ist, welche von Wildermann² wegen des reciproken Charakters der Reactionen gemacht worden ist. Nach Köhnlein wird »Chlor vor Brom und Jod, Brom vor Jod bevorzugt« von den Alkalimetallen, alkalischen Erden, überhaupt der leichten Metallen. Dieser Satz fasst Beobachtungen zusammen, welche an halogensubstituirten Fettkörpern und in der Seitenkette halogenisirten aromatischen Verbindungen ohne basischen Charakter gemacht wurden und welche zeigen, dass die Bromide und Jodide dieser Metalle organische Chlorsubstitutionsproducte in Brom- und Jodderivate, Bromderivate in Jodderivate verwandeln und dabei in Chloride (beziehungsweise Bromide) übergehen, während die Chloride dieser Metalle sich mit organischen Brom- oder Jodsubstitutionsproducten entweder nicht merklich oder doch nur in geringem Masse umsetzen.

Die Gesetzmässigkeiten Köhnlein's beziehen sich also, wie aus den früheren Ausführungen hervorgeht, auf die Gleichgewichtscoefficienten $\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$ derartiger Reactionen und werden, so aufgefasst, durch die Wildermann'sche Arbeit nicht erschüttert. Dass sie aber eingeschränkt werden müssen, ergibt sich aus Folgendem. Den Wasserstoff hat Köhnlein in seine Zusammenfassung nicht einbezogen; er wäre aber, wie es von Seelig³ wirklich geschehen ist, den Alkalimetallen anzureihen gewesen, da nach Lieben und Anderen Chlorwasserstoff Jodsubstitutionsproducte der Fettreihe nur wenig angreift, während

¹ Liebig's Ann. 225, 194 [1884].

² Zeitschr. für physikal. Chemie, 9, 14 [1892].

³ Org. Reactionen und Reagentia. S. 51.

Jodwasserstoff Chlor- und Bromderivate leicht in Jodide überführt. Gegen die Halogenderivate des Anilins verhalten sich aber die Halogenwasserstoffsäuren nicht entsprechend der Köhnlein'schen Regel. Ausser den von mir untersuchten Umsetzungen kann als Beleg für diesen Satz auch die Beobachtung von Baeyer und Bloem¹ angeführt werden, demzufolge ω -Di-brom-*m*-Brom-*o*-Amidoacetophenon beim Kochen mit Salzsäure das Brom der Seitenkette gegen Chlor austauscht.² Daraus folgt, dass die Sätze von Köhnlein auf die Reactionen mit jenen Classen von organischen Verbindungen einzuschränken sind, welche bei den diesen Sätzen zu Grunde liegenden Beobachtungen verwendet wurden, also vorläufig auf Reactionen mit Verbindungen ohne basischen Charakter, bei denen die Halogensubstitution in einer offenen Kette erfolgt ist.

Für andere Körperclassen sind derartige Regeln gesondert zu ermitteln; es ist nicht ausgeschlossen, dass sie von den bei nicht basischen Fettkörpern geltenden völlig abweichen. Vielleicht beruht der Gegensatz bezüglich der Leichtigkeit des Halogenaustausches, den man zwischen Fettkörpern und aromatischen Verbindungen hat finden wollen, zum Theil darauf, dass bei letzteren andere Reagentien angewendet werden müssen, um den Austausch zu erzielen; vielleicht handelt es sich aber bloss um eine Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Die Einschränkung der Köhnlein'schen Gesetzmässigkeiten auf Reactionen mit Verbindungen von nicht basischem Charakter ist nicht nur nothwendig, weil die erwähnten Ausnahmen basische Körper betreffen, sondern insbesondere auch, weil die kernsubstituirten Aniline auch unter den im Kern halogensubstituirten aromatischen Verbindungen eine Sonderstellung einnehmen. Das geht aus meinen bereits citirten Beobachtungen über die Darstellung der *s*-Tribrombenzoesäure hervor. Zur Verseifung des rohen, Chlor-*s*-Tribrombenzol enthaltenden *s*-Tribrombenzonnitrils wurde concentrirte Salzsäure unter jenen

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 17, 967 [1884].

² Seelig (S. 53 des Buches) hat diesen Fall bereits erwähnt, aber nicht entsprechend verwerthet.

Bedingungen verwendet, bei denen sie befähigt ist, *s*-Tribromanilin grösstentheils in Trichloranilin zu verwandeln. Unter diesen Bedingungen findet beim *s*-Tribrombenzonnitril und bei der *s*-Tribrombenzoësäure kein erheblicher Austausch von Brom gegen Chlor statt, da sich dies durch das Auftreten von *s*-Trichlorbenzoësäure oder Chlorbrombenzoësäuren im Reactionsproduct hätte verrathen müssen. Diese Säuren sind aber, wenn überhaupt, nur in ganz untergeordneter Menge entstanden. Beispielsweise wurde bei einer Verseifung die ätherische Lösung der Verseifungsproducte mit Sodalösung geschüttelt, welche die gebildeten Säuren aufnahm. Beim Ansäuern fielen 8.2 g Säure vom Schmelzpunkt 186—188°, also fast reine *s*-Tribrombenzoësäure,¹ heraus. Das Filtrat gab an Äther nur 0.24 g Substanz vom Schmelzpunkt 136—172° ab, wesshalb die Bildung erheblicher Mengen chlorhaltiger Säuren als ausgeschlossen gelten kann.

Nicht mit gleicher Sicherheit, aber doch mit Wahrscheinlichkeit kann die Beständigkeit des Chlor-*s*-Tribrombenzols gegen Salzsäure bei 200° behauptet werden, da sich bei der Aufarbeitung kein Anzeichen für die Bildung von chlorreicheren Brombenzolen oder von Tetrachlorbenzol ergab. Ob das verschiedene Verhalten der bromirten Aniline einerseits, der bromirten Benzole, Benzonitrile und Benzoësäuren andererseits gegen Salzsäure bei 200° auf einer Verschiedenheit der Geschwindigkeits- oder der Gleichgewichtsconstanten beruht, lasse ich dahingestellt. Dass aber die chemische Natur der Halogensubstitutionsproducte auf den Verlauf des Halogen-austausches von wesentlichem Einfluss ist, geht aus den Beobachtungen unzweifelhaft hervor.

Einwirkung von salzsaurer Kupferchlorürlösung auf *s*-Tribromanilin.

Die Kupferchlorürlösung wurde nach Lupton dargestellt. 30 g Kupferdrehspäne wurden mit 167 cm³ Salzsäure vom spec. Gewicht 1.187 übergossen, auf 80° erwärmt, 8 g Kaliumchlorat

¹ *s*-Tribrombenzoësäure schmilzt bei 188—189°, *s*-Trichlorbenzoësäure bei 160°.

in kleinen Portionen rasch eingetragen, dann eine Stunde am Wasserbade erwärmt. Das Kupfer war noch nicht völlig gelöst. Nun wurden 20 g *s*-Tribromanilin eingetragen und $6\frac{1}{2}$ Stunden am Wasserbade mit Rückflusskühler erhitzt. Beim Stehen über Nacht entstand ein dicker Krystallbrei. Dieser wurde durch Anwärmen am Wasserbade wieder in Lösung gebracht, dann eine halbe Stunde am Sandbade gekocht, endlich mit Wasserdampf destillirt. Im Kühlrohre setzte sich wesentlich *s*-Tribromanilin an (Schmelzpunkt $115\text{--}118^\circ$), in der Vorlage befanden sich niedrigen schmelzende krystallisirende Gemische. Als nichts Erhebliches mehr überging, wurde der Kolbeninhalt mit Kalilauge bis zur Ausfällung eines erheblichen Kupferniederschlags neutralisirt und neuerdings mit Wasserdampf destillirt. Im Kühlrohr setzte sich abermals wesentlich *s*-Tribromanilin (Schmelzpunkt $117\text{--}119^\circ$) ab. Das Destillat in der Vorlage hielt niedrigschmelzende ölhaltige Krystalle suspendirt; das Öl krystallisirte nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung. Durch Ausäthern der von den Krystallen abfiltrirten wässerigen Lösung wurde ein Öl gewonnen, welches nicht krystallisirte und nach Anilin roch.

Letzteres Öl wurde in ätherischer Lösung mit Ätzkali getrocknet, dann destillirt. Es ging bei 751 mm Druck ziemlich gleichmässig zwischen $200\text{--}240^\circ$ (corr.) über. Im Kolben blieb ein blauer Farbstoff zurück, dessen Absorptionsspectrum an das des Anilinblaus erinnerte; er war jedenfalls erst bei der Destillation gebildet worden, da das Öl vor der Destillation keineswegs blau, sondern bräunlich gefärbt war. Die Bildung eines blauen Körpers bei der Destillation von *p*-Chloranilin ist bereits von A. W. Hofmann¹ beobachtet worden. Das erhaltene Destillat gab die Anilinreactionen mit Natriumhypochlorit, sowie mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat (nach Beissenhirtz). Gegen verdünnte Schwefelsäure und Kaliumdichromat verhielt es sich nicht wie Anilin, sondern gab eine schmutzig braunrothe, bei langem Stehen weinrothe Färbung.²

¹ Ann. der Chemie und Pharm. 53, 17 [1845].

² Vergl. die Angaben von Sokoloff (Jahresber. für Chemie f. 1866, 552) über das Verhalten der Monochloraniline gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat.

Die Analyse ergab:

0·5861 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·5241 g bei 100° getrocknetes Halogensilber. 0·5186 g davon wogen nach dem Erhitzen zum beginnenden Schmelzen 0·5185 g, nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0·4331 g. Die ganze angewendete Substanz hätte daher 0·5240 g Halogensilber und daraus 0·4377 g Chlorsilber geliefert.

Daraus berechnen sich 6·73% Cl und 26·46% Br, ungefähr entsprechend der Formel $C_6H_6\cdot_{28}Cl_{0\cdot_{26}}Br_{0\cdot_{46}}$. Es lag daher ein Gemisch von Anilin mit Chlor- und Bromanilinen vor, und zwar wäre das Gemisch, wenn es keine Disstitutionsproducte enthielte, aus 19 Gewichtsprocenten Anilin, 24% Monochloranilin und 57% Monobromanilin zusammengesetzt. Dass es nur geringe Mengen von Disstitutionsproducten enthielt, wurde nachgewiesen, indem deren Abscheidung an einem Theile des Öles nach dem Verfahren von Mills¹ durchgeführt wurde. Die Probe wurde mit Salzsäure am stark kochenden Wasserbade verdampft, der Rückstand in heissem Wasser aufgenommen und über Nacht erkalten gelassen. Die Disstitutionsproducte bleiben hiebei ungelöst oder krystallisiren beim Erkalten aus. Bei meinem Versuche wurde nur eine ganz geringe Menge Ungelöstes erhalten; es schmolz bei 67—69°, war bromhaltig und bestand daher wahrscheinlich im Wesentlichen aus *oo*- und *op*-Dibromanilin.

Die krystallisirten Producte der Reaction zwischen Tribromanilin und der salzsauren Kupferchlorürlösung wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, beziehungsweise aus alkoholischer Lösung durch Wasser fractionirt gefällt, ohne dass es gelang, einen der ausser Tribromanilin darin enthaltenen Körper rein abzuscheiden. Eine bei 69—71° schmelzende Fraction wurde analysirt.

0·1004 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·1575 g bei 100° getrocknetes Halogensilber. 0·1537 g davon wogen nach dem Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen 0·1533 g, nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0·1238 g. Die ganze angewendete Substanz hätte daher 0·1571 g Halogensilber und daraus 0·1269 g Chlorsilber geliefert.

¹ Liebig's Ann. 176, 352 [1875].

Daraus berechnen sich 7·29% Cl und 54·04% Br, ungefähr entsprechend der Formel $C_6H_{4.93}Cl_{0.48}Br_{1.59}N$, welche 7·23% Cl und 54·05% Br verlangt. Es lag also in der Hauptsache ein Gemisch von Disubstitutionsproducten des Anilins vor.

Im Ganzen wurden erhalten 5·21 g nahezu reines *s*-Tribromanilin (Schmelzpunkt 118—119°), ausserdem 2·31 g Fractionen mit Schmelzpunkten zwischen 113½° und 117° und 0·45 g Fractionen mit Schmelzpunkten zwischen 101° und 112°, welche sämtlich in der Hauptsache als *s*-Tribromanilin anzusprechen sind; ferner 0·25 g Fractionen vom Schmelzpunkt 85—88°, 75—79° und 48—99°, 0·1 g vom Schmelzpunkt 69—71°, 0·68 g mit Schmelzpunkten zwischen 37° und 67° und 2·5 g Öl.

Um über die Zusammensetzung der zwischen 37° und 67° schmelzenden Fractionen etwas näheren Aufschluss zu bekommen, wurden die gesammten 0·68 g dem Trennungsv erfahren nach Mills unterworfen. Sie wurden mit 15 cm³ concentrirter Salzsäure und 130 cm³ Wasser übergossen und 1½ Stunden am Wasserbade erwärmt; dann wurde über Nacht stehen gelassen und filtrirt. Das Ungelöste wurde neuerdings in ähnlicher Weise behandelt. Das zweite Filtrat gab mit Ammoniak keinen Niederschlag mehr. Die ungelösten Triderivate wogen 0·08 g und schmolzen bei 106—108°, bestanden daher wesentlich aus *s*-Tribromanilin. Die salzsauren Lösungen wurden mit Ammoniak gefällt und die Mutterlaugen ausgeäthert. So wurden 0·51 g erhalten, die aus Di- und Monosubstitutionsproducten bestehen mussten. Diese wurden mit starker Salzsäure am lebhaft kochenden Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand mit heissem Wasser verrührt, dann über Nacht stehen gelassen. Das Ungelöste wog 0·37 g und musste aus Disubstitutionsproducten bestehen. Da es bei 75° bis 80° schmolz, muss es überwiegend *oo*- und *op*-Dibromanilin enthalten haben. Das Filtrat von den Disubstitutionsproducten wurde verdampft; der sehr geringe Rückstand war in Wasser fast völlig löslich und bestand daher aus Chlorhydraten von Monosubstitutionsproducten. Die Fractionen mit Schmelzpunkten zwischen 37° und 67° bestanden daher überwiegend aus Disubstitutionsproducten.

Salzsaure Kupferchlorürlösung wirkt also auf *s*-Tribromanilin in erster Linie reducierend, indem halogenärmere Anilinderivate und Anilin selbst entstehen. Diese reducierende (halogenentziehende) Wirkung des Kupferchlorürs scheint bisher nicht beobachtet worden zu sein.

Nebenher geht in geringerem Masse der Ersatz von Brom durch Chlor. Dieser Ersatz kann bewirkt worden sein durch das Kupferchlorür, welches nach der Köhnlein'schen Regel in diesem Sinne wirken sollte, durch das (aus dem Kaliumchlorat entstandene) Chlorkalium oder durch die Salzsäure. Letzteres ist mit Rücksicht auf die im Vorhergehenden nachgewiesene energische Wirkung der Salzsäure bei höherer Temperatur weitaus am wahrscheinlichsten.

Die Frage, durch welche Reaction die mehrfach erwähnte Bildung von *s*-Trichloranilin bei der Darstellung von *s*-Tribrombenzoësäure erfolgt, kann nunmehr beantwortet werden.

Von den beiden von mir früher in Betracht gezogenen Möglichkeiten (Halogenaustausch zwischen Tribromanilin und Kupferchlorür oder Salzsäure) fällt die erstere weg, da sie nicht zu Trichloranilin führt (unter der Voraussetzung, dass die Gegenwart von Salzsäure für die reducierende Wirkung des Kupferchlorürs nicht wesentlich ist). Es ist also anzunehmen, dass ein Theil des Tribromanilins der Diazotirung entging und durch Salzsäure in Trichloranilin übergeführt wurde. (Die Annahme, dass das Diazochlorid den Halogenaustausch erlitt und dann reducirt wurde, ist ganz unwahrscheinlich, unter Anderem auch darum, weil seine Abkömmlinge nahezu rein erhalten wurden.)

Bemerkung über die Halogenbestimmung mit Kalk.

Wenn man den beim Glühen der organischen Substanz mit Kalk erhaltenen Röhreninhalt in Salpetersäure löst und die Halogene gewichtsanalytisch bestimmt, so erhält man beim Waschen nicht selten trübe Filtrate oder, richtiger gesagt, das klar ablaufende Waschwasser trübt sich beim Vermischen mit der früher abgelaufenen, überschüssiges Silber enthaltenden

Lösung. Die Ursache dieser Erscheinung ergibt sich aus Folgendem. Das bereits silberfrei gewordene Waschwasser gibt häufig noch eine deutliche Reaction auf Kalk, offenbar, weil das Filter oder der darauf befindliche Niederschlag aus der kalkreichen Flüssigkeit erhebliche Mengen Calciumnitrat adsorbiren. Das auf das Filter gegossene Waschwasser verwandelt sich daher in eine Lösung von Calciumnitrat. Nun lösen aber heisse Lösungen der Nitate alkalischer Erden Chlorsilber sehr merklich;¹ ähnliches gilt jedenfalls auch für Brom- und Jodsilber.² Diese Lösungen werden in bekannter Weise³ durch Zusatz von Silberionen gefällt; daher entsteht beim Vermischen mit der abgelaufenen, den Silberüberschuss enthaltenden Lösung eine Trübung. Hieraus ergibt sich sofort, dass die Auflösung von Halogensilber beim Waschen vermieden werden kann, wenn man der Waschflüssigkeit so lange Silbernitrat zusetzt, bis der Kalk grösstentheils gewegewaschen ist. Ich habe es ausreichend gefunden, den Niederschlag vier- bis sechsmal durch Dekantation mit Silbernitrat (und etwas Salpetersäure) enthaltendem Wasser zu waschen. Dann kann man ihn ohneweiters mit reinem Wasser auf das Filter bringen und völlig auswaschen. Es ist einleuchtend, dass das Waschen mit silbernitrathältigem Wasser umso eher unterlassen werden kann, je grösser der beim Fällen verwendete Silberüberschuss und je kleiner die Concentration der Lösung in Bezug auf das Calciumnitrat war.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Concentrirte Salzsäure führt bei 200° *s*-Tribromanilin in *s*-Trichloranilin über. *s*-Tribrombenzonitril, *s*-Tribrombenzoesäure und wahrscheinlich auch Chlor-*s*-Tribrombenzol werden unter gleichen Umständen nicht oder nicht erheblich angegriffen.

2. Bromwasserstoff ersetzt bei 200° im *s*-Trichloranilin Chlor durch Brom; ausserdem findet in geringem Masse (wahr-

¹ Fresenius, Anleitung zur quant. chem. Analyse, 6. Aufl., I, 176.

² Vergl. die Ausführungen von Noyes (Zeitschr. f. physikal. Chemie, 6, 262 [1890] über die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung zweier Salze ohne gemeinsames Ion.

³ Siehe Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 4, 372 [1889].

scheinlich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes) Ersatz von Wasserstoff durch Brom statt. Daher muss auch Anilin mit Brom bei höherer Temperatur unter Druck mehr als drei Bromatome aufnehmen können.

3. Die von Köhnlein aufgestellten Gesetzmässigkeiten über den Einfluss des mit Halogen verbundenen Metalles auf den Halogenaustausch zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen gelten nicht allgemein, sondern sind vorläufig auf den Halogenaustausch mit organischen Verbindungen ohne basischen Charakter, bei denen das Halogen in eine offene Kette eingetreten ist, einzuschränken. In anderen Körperclassen gelten möglicherweise andere Regeln. Bezüglich der Leichtigkeit des Halogenaustausches ist ein durchgreifender Gegensatz zwischen der Fettreihe und den aromatischen Verbindungen nicht nachgewiesen.

4. Salzsaurer Kupferchlorürlösung reducirt *s*-Tribromanilin zu Di- und Monosubstitutionsproducten und zu Anilin. Daneben findet in mässigem Grade Austausch von Brom gegen Chlor statt.

5. Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen durch Glühen mit Kalk ist anfängliches Waschen des Halogensilberniederschlages mit silbernitriethaltigem Wasser zu empfehlen.
