

46. Heinrich Goldschmidt und Moritz Hönig: Ueber Nitrochlortoluole und Chlortoluidine.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

In unserer letzten Mittheilung¹⁾ haben wir angegeben, dass durch Nitrirung von *o*-Chlortoluol und Reduction des entstandenen Nitrokörpers neben andern Basen ein festes Chlortoluidin vom Schmelzpunkte 83° erhalten wurde. Dasselbe ist offenbar identisch mit dem von Wroblewsky erhaltenen Chlortoluidin, das er aus unreinem *p*-Chlortoluol erhalten hat.

Wir haben zunächst, um diese Base zu charakterisiren ausser dem salpetersauren Salz, für das wir übereinstimmend mit Wroblewski den Schmelzpunkt 164° gefunden haben, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid das Acetylderivat dargestellt. Dieses wurde zuerst in Form einer klebrigen Masse gewonnen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol erhielt man farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 89°. Ferner stellten wir durch Erwärmen ätherischer Lösungen von Chlortoluidin und Phenylsenfölen den Chlortolylphenylthioharnstoff dar, welcher durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin in Form kleiner, weisser Körnchen vom Schmelzpunkt 107° erhalten wurde.

Es schien uns wahrscheinlich, dass dieses Chlortoluidin das asym. *o*-Chlor-*m*-Toluidin sei, da der hohe Schmelzpunkt dafür spricht, dass sich Chlor und die Amidogruppe in Parastellung zu einander befinden.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen und die Constitution der Verbindung festzustellen, haben wir sie auf folgendem Wege darzustellen versucht. Asym. *m*-Nitro-*o*-Toluidin $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{5}{NO_2}$ wurde nach Sandmeyer's Methode in das asym. *m*-Nitro-*o*-Chlortoluol $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{Cl} \cdot \overset{5}{NO_2}$ und dieses dann durch Reduction mit Zinn- und Salzsäure in das *o*-Chlor-*m*-Toluidin übergeführt.

Asym. *m*-Nitro-*o*-Chlortoluol, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{Cl} \cdot \overset{5}{NO_2}$.

o-Acettoluid wurde nach der Vorschrift von Beilstein und Kuhlberg²⁾ nitrirt, das Nitroproduct durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift und das so gewonnene asym. *m*-Nitro-*o*-Toluidin vom Schmelzpunkt 127—128° in Salzsäure suspendirt. Durch Eintragen einer Lösung von Natriumnitrit ging es unter Bildung des entsprechenden Diazochlorids in Lösung, welches dann tropfenweise

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2438.

in eine kochende Kupferchlorürlösung eingegossen wurde. Die Reaktionsmasse wurde der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es destillierte ein gelbes Oel über, welches in der Vorlage zu einem Haufwerk spröder, gelblicher Pyramiden erstarrte. Diese zeigten einen schwach bittermandelartigen Geruch, waren in Aether, aus welchem der Körper in Nadeln krystallisiert, leicht löslich und besaßen den Schmelzpunkt 44° . Bei 248° (unter 711 mm Druck) destillierten sie ohne Zersetzung. Der Körper war, wie die Analyse zeigte, ein Nitrochlortoluol.

0.1945 g Nitrochlortoluol gaben bei 18° C. und 712 mm Druck 14.7 ccm feuchten Stickstoff.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| N | 8.16 | 8.16 pCt. |

Die Ausbeute *m*-Nitrochlortoluol war eine sehr gute.

Asym. *o*-Chlor-*m*-Toluidin, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot \overset{1}{Cl} \cdot \overset{2}{NH_2}$.

Das Nitrochlortoluol vom Schmelzpunkt 44° wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und die Base aus der alkalisch gemachten Reduktionsflüssigkeit durch Destillation mit Wasserdämpfen abgeschieden. Schon im Kühlrohr erstarrte dieselbe zu einer weissen krystallinischen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurde. So erhielt man farblose, glänzende Krystallnadeln von charakteristischem, basischem Geruche, die den Schmelzpunkt 83° und den Siedepunkt 239° (bei einem Barometerstand von 715 mm) besaßen. Wir haben das in langen, feinen Nadeln krystallisirende salzsaure Salz der Analyse unterworfen.

0.1295 g des salzsauren Salzes gaben mit Silbernitrat gefällt 0.1036 g Chlorsilber.

| | Gefunden | Ber. für $C_7H_8ClN \cdot HCl$ |
|-----|----------|--------------------------------|
| HCl | 20.35 | 20.50 pCt. |

Die Vergleichung der Eigenschaften spricht dafür, dass diese Base mit dem von uns aus *o*-Chlortoluol gewonnenen, ebenfalls bei 83° schmelzenden Chlortoluidin identisch ist. Um diese Identität weiter nachzuweisen, haben wir zunächst das Nitrat dargestellt. Dasselbe krystallisiert in breiten, farblosen Nadeln und besitzt die Zusammensetzung C_7H_8ClN, HNO_3 .

0.1694 g salpetersaures Salz gaben bei 15° C. und 700 mm Druck 22.2 ccm feuchten Stickstoff.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| N | 14.09 | 13.68 pCt. |

Den Schmelzpunkt fanden wir bei 164° übereinstimmend mit dem Schmelzpunkt des Nitrates der aus *o*-Chlortoluol erhaltenen und von Wroblewsky zuerst beschriebenen Base.

Des weitem bereiteten wir uns das Acetylderivat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Dieses bildet, wie das der aus *o*-Chlortoluol erhaltenen Base zuerst eine klebrige Masse, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol in farblosen Blättchen erhalten wird, die bei 89° schmelzen.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_7H_6Cl \cdot NH \cdot C_2H_3O$.

0.09 g Acetylderivat gaben 6.1 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 730 mm Druck.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| N | 7.65 | 7.67 pCt. |

Auch den *o*-Chlortolylphenylthioharnstoff stellten wir auf die oben angegebene Weise dar und erhielten ihn ebenfalls in weissen Körnchen vom Schmelzpunkt 108—109°.

Er besass der Analyse zufolge die Zusammensetzung



0.1486 g gaben bei 16° und 714 mm Barometerstand 13.7 ccm feuchten Stickstoff.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| N | 10.00 | 10.13 pCt. |

Damit ist die vollständige Identität der Wroblewsky'schen Base mit dem asym. *o*-Chlor-*m*-Toluidin bewiesen, zugleich geht daraus hervor, dass das Hauptproduct der Nitrirung des *o*-Chlortoluols das asym. *m*-Nitro-*o*-Chlortoluol ist. In der That zeigt auch jenes Nitirungsproduct, wie schon früher angegeben, nahezu den gleichen Siedepunkt, 248—250°, mit dem asym. *m*-Nitro-*o*-Chlortoluol. Obgleich dieses fest ist, gelang es uns aber nicht, aus dem Nitirungsproducte des *o*-Chlortoluols eine feste Verbindung zu isoliren. Aus dem flüssigen Basengemenge, das wir durch Reduction derselben erhielten, haben wir bereits ein bei etwa 120° schmelzendes Acetylderivat isolirt. Ueber die weiter darin enthaltenen Verbindungen, sowie über den Verlauf der Nitrirung von *m*-Chlortoluol soll demnächst berichtet werden.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.