

**328. Eduard Kock: Entstehung halogensubstituierter Amido-
verbindungen bei der Reduction von Nitrokohlenwasserstoffen.**

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. März.)

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass bei der Behandlung von Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure unter Umständen gechlorte Amidoverbindungen erhalten werden können.

Betreffs derartiger abnorm verlaufender Reductionen sei hier auf diesbezügliche Mittheilungen von Beilstein und Kuhlberg¹⁾, P. Jannasch²⁾ und R. Fittig³⁾ verwiesen.

Gelegentlich der Reduction von *m*-Nitrotoluol unter Anwendung von Zinkstaub und Salzsäure, welche ich vor ungefähr einem Jahre im hiesigen Laboratorium ausführte, beobachtete ich das Auftreten eines festen Reductionsproductes neben dem flüssigen *m*-Toluidin; die nähere Untersuchung ergab, dass dieses Nebenproduct ein Monochlortoluidin war, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 83° schmolz. Da mir nur sehr geringe Mengen davon zur Verfügung standen, so war es mir leider nicht möglich, weitere, die Constitution dieser Verbindung aufschliessende Versuche damit anzustellen. Die Constitution war jedoch festgestellt durch eine von H. Goldschmidt und M. Hönic⁴⁾ gemachte Mittheilung. Dieselben gingen vom *o*-Chlortoluol aus, welches nitrirt und reducirt wurde; es resultirte dasselbe Chlortoluidin und aus den beiden verschiedenen Darstellungsweisen ergab sich die Stellung des Chlors und der Amidogruppe zu Methyl. Die letzthin von H. Goldschmidt und M. Hönic⁵⁾ gemachten Veröffentlichungen haben dieses weiter bestätigt. Das daselbst über die Derivate und analytischen Resultate dieses *o*-Chlor-*m*-toluidins Mitgetheilte stimmt mit meinen Beobachtungen überein. Von Derivaten, welche in der citirten Abhandlung noch nicht beschrieben sind, erwähne ich noch folgende:

Sulfat. In Wasser schwer löslich.

0.1011 g gaben 0.0630 g SO₄Ba.

Ber. für (C₆H₃.Cl.NH₂.CH₃)₃SO₄H₂
SO₄H₂ 25.59

Gefunden
25.80 pCt.

¹⁾ Diese Berichte V, 103.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 55.

³⁾ Diese Berichte VII, 1275 und VIII, 15.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 2443.

⁵⁾ Diese Berichte XX, 199.

Di-*o*-chlor-*m*-tolylharnstoff. Durch Einwirkung von Phosgen auf das in Benzol gelöste Chlortoluidin erhalten. Kleine Blättchen. Schmp. 271°.

0.1362 g gaben 11.25 ccm Stickstoff bei 744 mm Druck und 20° C.

Ber. für $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3)_2$

Gefunden

N 9.06

9.24 pCt.

Sulfoharnstoff, $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3)_2$. Kleine seidglänzende Nadeln. Schmp. 177°.

Was die angeführte Bildungsweise einer gechlorten Amidoverbindung betrifft, so darf man diese Reaction wohl als eine sehr eigenthümliche bezeichnen, und es ist schwer zu erklären, in welcher Weise das Chlorzink hierbei chlorübertragend wirkt. Auf Anregung des Hrn. Prof. O. Fischer habe ich das Verhalten einiger anderer Nitrokörper gegen Zink und andere Reductionsmittel in salzsaurer Lösung untersucht und bin dabei zu den nachstehenden Resultaten gekommen. Als Reductionsmittel wurden angewendet: Zink und Salzsäure, Eisen und Salzsäure und Zinnchlorür in salzsaurer Lösung.

	Nitrobenzol	Flüssiges Nitro- toluol (<i>o</i> und <i>p</i>)	<i>m</i> -Nitro- toluol	<i>p</i> -Nitro- toluol	α -Nitro- naphtalin	<i>o</i> -Nitro- phenol	<i>p</i> -Nitro- phenol	<i>m</i> -Nitro- anisol
Zinkstaub und Salzsäure	Anilin und <i>p</i> -Chloranilin		<i>m</i> -Toluidin und <i>o</i> -Chlor- <i>m</i> -toluidin	Chlorhaltiges Toluidin	Chlorhaltiges Naphtylamin	Reines <i>o</i> -Amidophenol	Reines <i>p</i> -Amidophenol	Reines <i>m</i> -Anisidin
Zinkspähne und Salzsäure	dito	Chlorhaltiges Toluidin		dito				
Eisenfeile und Salzsäure	Reines Anilin			Reines <i>p</i> -Toluidin				
Zinnchlorür in salzsaurer Lösung	dito		Reines <i>m</i> -Toluidin			dito		

Die Nitrokohlenwasserstoffe gaben demnach bei der Reduction mit Zink und Salzsäure stets ein chlorirtes Reductionsproduct; anders verhielten sich jedoch die Nitrophenole und das Nitranisol. Die Amidoverbindungen der letzteren waren chlorfrei, obgleich ich mich

bemühte, auch diese Reductionen möglichst unter denselben Bedingungen (Temperatur, Concentration der Säure) auszuführen.

Zum Beweise, dass die Menge der so entstehenden chlorirten Amidverbindungen eine sehr beträchtliche sein kann, erwähne ich, dass 70 g Nitrobenzol 29 g Anilin und 17.5 g reines, bei 70° schmelzendes *p*-Chloranilin lieferten. Einen wesentlichen Einfluss auf die geringere oder reichlichere Bildung der Chlorsubstitute übt die Temperatur aus.

329. R. Hirsch: Ueber Chlorstickstoffabkömmlinge der aromatischen Gruppe.

(Eingegangen am 31. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ stellte ich Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorkalklösung auf Amidophenolsulfosäure in Aussicht. Die Arbeit des Hrn. Raschig²⁾ giebt mir Veranlassung, dieselben jetzt zu veröffentlichen.

Wird Amidophenolsulfosäure, dargestellt durch Einwirkung von saurem schwefligsaurem Natron auf Chinonchlorimid, in Wasser vertheilt allmählich mit Chlorkalklösung versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit, während ein Theil der Säure in Lösung geht, schmutzig violett. Sobald soviel Chlorkalklösung zugesetzt ist, dass sämtliche Säure sich gelöst hat, findet ein Farbumschlag in ein sehr mattes Hellgelb statt. Es gelang mir in keiner Weise, aus der so erhaltenen Lösung einen Körper in Substanz darzustellen, oder auch nur durch Farbenreactionen nachzuweisen. Auch führte ein Versuch, durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder Zinkstaub das leicht erkennbare Ausgangsproduct wieder zu gewinnen, zu keinem Erfolg.

Ganz anders verläuft die Einwirkung bei Gegenwart freier Säure. — Man wendet auf 1 Theil Amidophenolsulfosäure 2 Theile Salzsäure und 40 Theile Wasser an. Die Entstehung eines vioioletten Zwischenproductes wird nicht beobachtet; sobald sich sämtliche Amidophenolsulfosäure aufgelöst hat, werden sehr geringe Mengen einer festen Ausscheidung durch Filtriren entfernt, Spuren gebildeten Chinons durch Ausschütteln mit Aether beseitigt, und man erhält eine klare, goldgelbe Lösung von Chinonchlorimidsulfosäure. Auch hier ist es mir nicht gelungen, diese Substanz zu isoliren; dieselbe ist aus

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1515.

²⁾ Diese Berichte XX, 584.